

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

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.

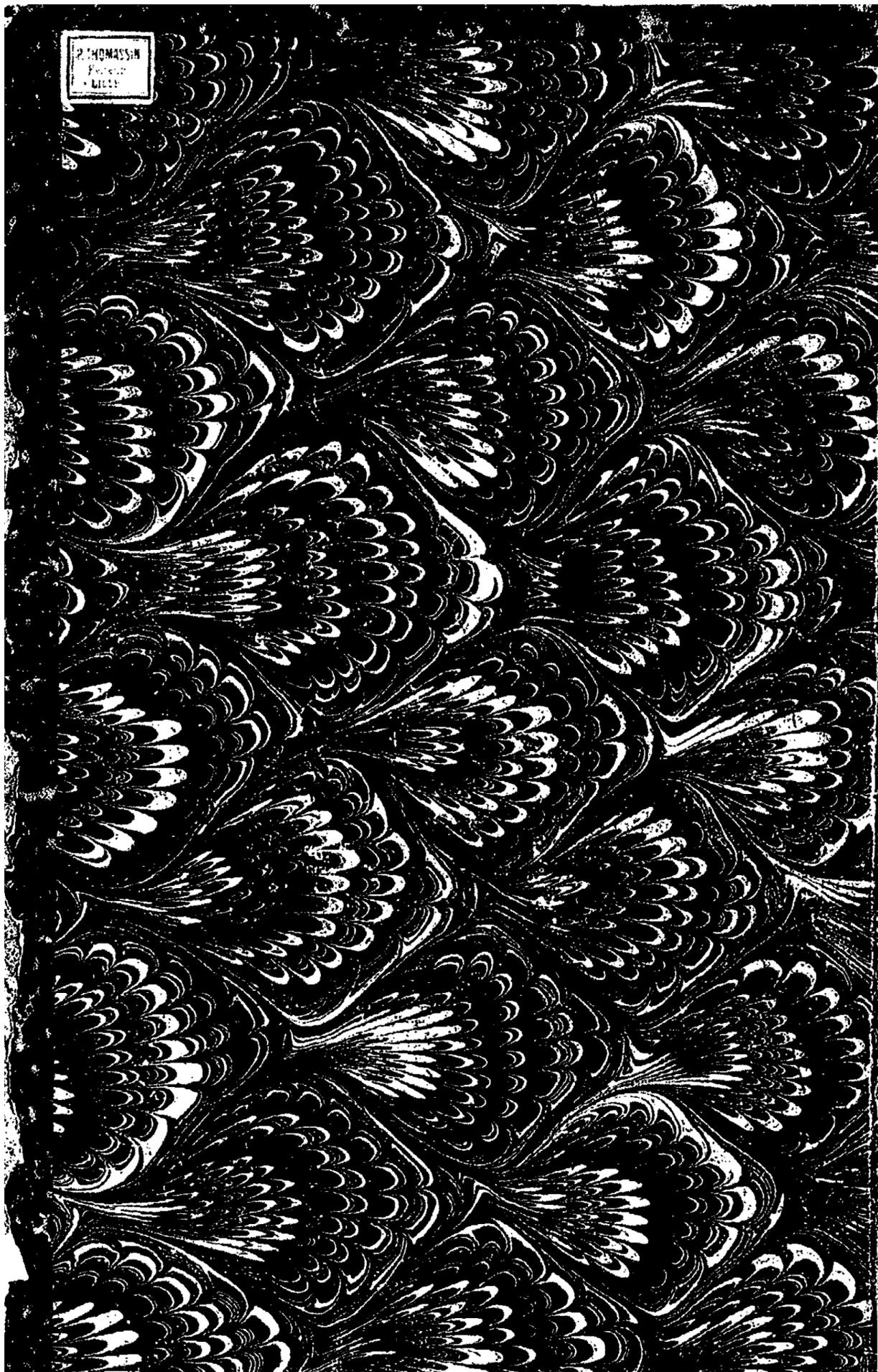
7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 3**

**1897**

P. THOMASIN  
Professeur  
1855



**ANNULE**

C P m 9



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

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREISSIGSTER JAHRGANG  
(1897).

**BAND III.**



Protokoll der Sitzung vom 25. October	Seite 2383.
» » » » 8. November	» 2561.
» » » » 22. »	» 2739.
» » » » 13. December	» 2953.

**BERLIN.**

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT  
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N. W. CARLSTRASSE 11

1898.





CRuf, Hofphotograph. Freiburg / Br.

Meisenbach Riffarth & Co, Berlin.

*E. Rammann.*

## Sitzung vom 11. October 1897.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende berichtet, dass in den Monaten, während welcher die Arbeiten geruht haben, die Gesellschaft von einem schweren Schicksalsschlage betroffen worden ist. Ihr hochverehrter Präsident

### VICTOR MEYER,

Geheimrath, Professor der Chemie in Heidelberg,

ist am 8. August zu Heidelberg aus dem Leben geschieden. In den weitesten Kreisen hat sein plötzliches Ende Trauer und Schmerz geweckt; die Wissenschaft wird noch lange die Lücke empfinden, welche durch seinen Tod entstanden ist. Unserer Gesellschaft liegt am heutigen Abend die Pflicht ob, des grossen Forschers mit Dankbarkeit und des vortrefflichen Mannes mit Wehmuth zu gedenken. Herr Prof. C. Liebermann, der dem Verstorbenen von der Jugendzeit an nahe gestanden, hat es übernommen, diesen Gefühlen Ausdruck zu geben.

Hr. Liebermann nimmt sodann das Wort:

Meine Herren!

Unsere erste Versammlung nach den Ferien, in welcher wir uns zu neuer Thätigkeit froh zu begrüßen pflegen, ist heute zur Trauerversammlung geworden! Eine strahlende Leuchte unserer Wissenschaft ist erloschen! Der Tod Victor Meyer's hat unsere Gesellschaft ihres diesjährigen Präsidenten beraubt; wir Alle betrauern den Verlust eines unserer hervorragendsten Fachgenossen, Viele von uns den Verlust eines lieben unvergesslichen Freundes! Wie ein

Blitz aus heiterem Himmel traf uns vor zwei Monaten die Trauerbotschaft, und noch heute stehen wir unter dem Eindruck des Unbegreiflichen, Unfassbaren, wie ein so sonniges, so offen daliegendes, vom schönsten Erfolge gekröntes, frisches Leben so plötzlich endigen, wie ein Augenblick übermässigen körperlichen Leidens über soviel Geisteskraft und Willensstärke unseres Freundes soweit Macht gewinnen konnte, dass ihm das Leben eine unerträgliche Last schien, die er entmüthigt von sich warf. Wie oft hatten wir in früheren Jahren um ihn gebangt, wenn sein feuriger Geist an seine geistige und körperliche Arbeitskraft zu hohe Anforderungen stellte, die sich an seiner Gesundheit rächten. Aber stets war er doch wieder als Sieger, frisch und strahlend, aus dem Kampfe hervorgegangen. Und eben hofften wir, dass er in dem schönen Heidelberg in den Freihafen verhältnissmässiger Ruhe eingelaufen sei. Glaubte er doch selbst an dieser herrlichsten Stätte des deutschen Vaterlandes die dauernde Heimath gefunden zu haben. Wieviel schöne Hoffnungen, die wir bei seinem klaren Forschergeist, seiner genialen Experimentirkunst, seiner jugendfrischen unermüdlichen Arbeitskraft, seiner meisterhaften Gestaltungsgabe für die Zukunft in den erst 49-jährigen Mann setzen durften, hat nun der eine unbewachte, unselige Augenblick für immer vernichtet!

Wer, wie ich, Victor Meyer seit drei Jahrzehnten als Freund nahe gestanden, der fühlt, dass er seinem Gedächtniss nur dann vollkommen gerecht werden kann, wenn er nicht nur von dem hohen Streben und den wissenschaftlichen Leistungen Victor Meyer's berichtet, sondern auch zum Herzen der Hörer von ihm spricht. Denn die Herzen gewann er Aller, die ihm nahe traten. Nicht nur Fachgenossen, Gelehrte und Künstler, denen seine geniale Veranlagung nicht entgehen konnte, nein auch der harmlosest auf dem Lebenspfade ihm Begegnende stand unter dem Zauber seiner Persönlichkeit. So von Kindheit bis an sein Lebensende. Auf's Glücklichste hatte ihn die Natur dazu veranlagt und ausgestattet. Die jugendliche Gestalt, der fein geschnittene, geistreiche Kopf, das seelenvolle blaue Auge, der Wohlklang der Stimme nahmen schon äusserlich Jeden für ihn ein. Liebenswürdige Geselligkeit war in ihm mit harmonischer Durchbildung, schnelle Auffassungsgabe mit natürlicher Beredsamkeit, klarer Verstand mit schöpferischer Phantasie gepaart. Fern von banaler Schmeichelei wusste er Jeden freundlich aufzufassen, fremdes Verdienst begeistert anzuerkennen. Dies gab dem Umgang mit ihm das warme Colorit, das seinen Freunden an ihm so wohl gefiel und ihm immer neue Freunde warb. Ein trefflicher Erzähler, der mit seinem treuen Gedächtniss längst vergessene Geschichten den Freunden zurückrief; ein feiner Kenner auch der belletristischen Literatur; ein begeisterter und verständnissvoller Musikfreund, der selbst Geigenspiel und Gesang

ausübte; was Wunder, dass er, wohin er kam, auch ausserberuflich, Freunde gewann. Auch sein früh begonnenes Professorenwanderleben und seine Neigung, an bedeutenden Männern, die das Leben ihm vorüberführte, nicht vorbeizugehen, sondern sie, in aller Bescheidenheit, sogar aufzusuchen, schaffte ihm einen so grossen Bekannten- und Freundes-Kreis, wie ihn nur Wenige besitzen, sodass sein Haus in Zürich, Göttingen und Heidelberg ein beliebter Sammelpunkt erlesener wissenschaftlicher, literarischer und musikalischer Kreise ward. Dennoch war seine Freundschaft keineswegs nur extensiv, sondern ebenso intensiv, und treue Freundschaft hat er sein Leben lang auch den räumlich fernen Freunden gehalten.

Wahre Herzensgüte war überhaupt ein Grundzug dieses sonnigen Charakters. Ein Sonnenglanz lag über seinen Familienbeziehungen. Die liebevollste Zärtlichkeit zu Eltern, Geschwistern, Gattin und Kindern. Keine schönere Aufgabe, kein sehnlicherer Wunsch als in den vier aufblühenden Töchtern jede geistige und künstlerische Anlage schön zu entwickeln. Und jeder seiner Schüler, Mitarbeiter, Bekannten hatte an seiner wohlwollenden Güte Theil.

In diesem menschlich schönen Lichte glänzt das Bild des Mannes, den wir den Meistern unserer Wissenschaft zuzählen, und dessen Lebenswerk sich vor uns aufbaut auf grossen Gedanken und Entwürfen, die er mit kühner, gewissenhafter, nie erlahmender Arbeit und hohem experimentellem Geschick verfolgte. Begeistert und begeistert, seinen hohen Zielen stürmisch bis zuletzt nachstrebend, bleibt er unserm Gedächtniss für immer eine nichtalternde, strahlende Jünglingsgestalt.

Victor Meyer ist am 8. September 1848 in Berlin geboren. Er war der zweitälteste von 4 Geschwistern, denen die Eltern eine ausgezeichnete Erziehung zu geben strebten. Die Kindererziehung leitete mit grösster Sorgfalt die begabte, später in der Erziehungsfrage auch literarisch thätige, Mutter. Aus ihrem über ihre Kinder geführten Tagebuch dürfte sich noch mancher charakteristische Zug des Knaben Victor ergeben. Schon mit 5 Jahren betheiligte sich das lebhaftes Kind an dem Unterricht seines 2 Jahre älteren Bruders Richard (jetzt Professor in Braunschweig). Später kamen beide mit mehreren gleichaltrigen Knaben in einen von wenigen Lehrern ertheilten Privatunterricht. Bereits mit 10 Jahren trat Victor in die Tertia des Friedrichs-Werderschen Gymnasiums ein. Während seiner Gymnasialzeit fand er zwar an dem mathematischen und physikalischen Unterricht, welchen der Professor, spätere Berliner Stadtschulrath, Bertram in sehr anregender Weise ertheilte, besonderes Gefallen, aber doch nicht in dem Maasse, dass es den künftigen

Naturforscher erkennen liess. Auch experimentell versuchte er sich nicht. Vielmehr war es sein sehnlichster Wunsch, Schauspieler zu werden; er trieb literarische Studien und recitirte und declamirte fortwährend, eine Gabe, mit der er später noch oft seine Studien-genossen erfreute. Mit Mühe redete ihm schliesslich die Familie seinen Lieblingswunsch aus. Ostern 1865 machte er mit 16 Jahren das Abiturientenexamen. Obwohl das Haus, in welchem er aufwuchs, mitten in der Kattunfabrik seines Vaters lag und sein Bruder, zur Vorbereitung für dies chemisch so interessante Fach, bereits Chemie studirte, mochte Victor von dieser als Lebensberuf nichts wissen. Erst bei einem Besuch in Heidelberg entschied er sich plötzlich für die Chemie und für die Docentenlaufbahn, und nun gab er sich dem einmal gefassten Entschluss auch gleich mit dem ihm eigenen Feuereifer hin. Im Sommersemester hörte er in Berlin noch A. W. Hofmann's Antrittsvorlesungen und ging dann im Herbst 1865 nach Heidelberg, wo das Dreigestirn Bunsen, Kirchhoff, Helmholtz damals im vollsten Glanze strahlte. Neben den Vorlesungen arbeitete er eifrigst in Bunsen's Laboratorium. Schon 1867, noch nicht 19-jährig, promovirte er in Heidelberg mit solchem Erfolge, dass Bunsen ihm die Stelle eines Assistenten für Mineralwasseranalyse übertrug. Diese Stellung brachte Meyer auch zu Herrn. Kopp und E. Erlenmeyer in frühe Beziehungen. Bunsen's Zuneigung zu ihm datirt aus jener Zeit.

Diese Stelle verliess Meyer Herbst 1868 und ging nach Berlin, um sich hier unter Adolf Baeyer in der organischen Chemie auszubilden. So trat er in das unter Baeyer's trefflicher Leitung erblühte organische Laboratorium der Gewerbeakademie ein. Der Ruf dieses Laboratoriums stand übrigens zu seiner Grösse — 5 Räume incl. des Privatlaboratoriums und ca. 15 Arbeitsplätze — in geradem Gegensatz. Thatsächlich zog es aber aus dieser Beschränkung den besten Theil seines Erfolges, denn die wenigen Praktikanten bildeten unter sich und mit dem jungen Professor einen intimen Familienkreis, den die heutigen grossen Laboratorien nicht mehr recht zulassen. Unter den Praktikanten waren damals nur wenige Studierende der Gewerbeakademie, meist waren es Doctoranden oder mit eigenen Arbeiten befasste junge Doctoren, die der Docentenlaufbahn zustrebten, und die der Ruf des Lehrers hierherzog, wodurch ein reges wissenschaftliches Leben im Laboratorium herrschte. Während Meyer's dreijährigem Aufenthalt in diesem Laboratorium war zuerst C. Graebe, später der Verfasser dieser Skizze Assistent; von bekannter gewordenen Chemikern arbeiteten hier noch gleichzeitig mit Meyer: E. Ador, E. Borgmann, H. L. Buff, Th. Deichsel, A. Emmerling, E. Ludwig, S. Marasse, M. Nencki, M. Delbrück u. A. Lebenslängliche Freundschaften sind an dieser Arbeits-

stätte zwischen den Praktikanten unter sich und zwischen Lehrer und Praktikanten geknüpft worden. A. Baeyer und V. Meyer's Freundschaft nahm hier ihren Ursprung.

Keinen besseren Ort und Zeit zu seiner Ausbildung konnte ein junger strebsamer Chemiker finden, als damals Berlin. A. W. Hofmann auf der Höhe seines Ruhmes und seiner Schaffenslust; zum ersten Mal in Berlin ein grosses chemisches Institut, das Schaaren einheimischer und fremder Jünger herbeizog; Baeyer's mächtig aufstrebende Kraft; die eben begründete, jugendfrische chemische Gesellschaft, in der sich alle wissenschaftlichen und technischen Kreise zusammenfanden; ein neuer Aufschwung der chemischen Industrie in Berlin; wichtige wissenschaftliche und technische Erfolge in den Unterrichtslaboratorien; all dies wirkte in hohem Maasse anregend. Namentlich waren auch die Nachsitzen der chemischen Gesellschaft eine Quelle der Belehrung und des angenehmsten persönlichen Verkehrs.

Meyer's Begabung konnte den Laboratoriumsgenossen und dem Scharfblick des Leiters natürlich nicht entgehen. Auch durch seine Munterkeit und Schönheit gewann er sich schnell Aller Herzen. Seine Belesenheit und sein phänomenales Gedächtniss wurden bald vom ganzen Laboratorium ausgebeutet, indem es Gebrauch wurde, betreffs unbekannter Literaturstellen, deren Auffindung damals nicht ganz leicht war, einfach Meyer zu befragen, der sie meist bis auf die Bandzahl genau auswendig anzugeben wusste. Sehr bald begann er auch selbstständige Untersuchungen. Zuerst offenbar mehr nach einem Thema tastend, aber bereits wichtige Fragen, wie die nach der Constitution des Chloralhydrats und Camphers angreifend. Aber schon 1870 erscheint von ihm in Liebig's Annalen eine ausführliche Untersuchung über die damals im Mittelpunkte des Interesses stehende Frage isomerer Benzolderivate. In dieser lehrt er die Umwandlung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mittelst Natriumformiat, die Zugehörigkeit des Dibrombenzols zur Terephtalsäure durch Ueberführung in letztere und weist, gegen die damalige Annahme, der Sulfo-, Brom- und Oxy-Benzoësäure ihre richtige Stellung 1,3, wie der Salicylsäurereihe die Stellung 1,2 ganz scharf zu. Trotz mancher noch stehen gelassener, irriger Anschauungen der Zeit verräth die experimentelle und geistige Beherrschung des schwierigen Gebiets hier schon den künftigen Meister.

Auch im Laboratorium weiss er Schüler heranzuziehen, und seine Vortragsbegabung kommt in einem für befreundete ältere Mediciner gehaltenen Vorlesungszyklus über moderne organische Chemie zum Ausdruck. Als daher bald darauf H. v. Fehling einen jüngeren Mitarbeiter suchte, der sich an der Leitung seines Laboratoriums am Stuttgarter Polytechnicum betheiligen und die Vorlesung über orga-

nische Chemie übernehmen könne, wurde auf Baeyer's Vorschlag V. Meyer in diese Stelle berufen.

Hier führte der 23-jährige Professor, trotz der geringen Mittel, die ihm das Laboratorium bot, bald eine Reihe bedeutender Arbeiten aus. Namentlich sind es die von ihm entdeckten, den Salpetrigsäureestern isomeren Nitroäthane, die um so grösseres Interesse erregten, als zwischen diesen beiden Gruppen derselbe fundamentale Gegensatz der Reactionen sich zeigte, den man erst wenige Jahre zuvor als Folge der Constitutionsverschiedenheiten zwischen isomeren Nitrilen und Isonitrilen mit Staunen kennen gelernt hatte.

Da trat ein für den jungen Forscher besonders wichtiges Ereigniss ein. Der bekannte Schweizer Schulpräsident Kappeler befand sich auf einer Rundreise, um für den aus Zürich fortberufenen Prof. J. Wislicenus einen Nachfolger zu suchen. Er war dabei auch nach Stuttgart und, seiner Gewohnheit gemäss incognito, in V. Meyer's Vorlesung gekommen. Obwohl Kappeler, wie er selbst erzählte, von Chemie sehr wenig verstand, gefiel ihm doch der klare und anregende Vortrag Meyer's so, dass sein Entschluss sogleich feststand. Nach der Vorlesung theilte er dem völlig ahnungslosen jungen Docenten die Absicht der Berufung mit und äusserte nur das Bedenken, dass Meyer seinen künftigen Schülern gegenüber doch noch zu jung sein möchte. Auf dessen lächelnd gegebenes Versprechen, diesen Fehler täglich verbessern zu wollen, beruhigte er sich aber, und so kam die Berufung des noch nicht 24-Jährigen zum Direktor des analytischen Laboratoriums und Ordinarius der Chemie am Züricher Polytechnicum zu Stande.

Im Leben Victor Meyer's ist dieser Tag von ausschlaggebender Bedeutung. Ausser der Selbstständigkeit und angesehenen Stellung, die er ihm gab, begründet er auch die lebenslange Freundschaft zu seinem Vorgesetzten Kappeler und wird, last not least, zu seinem Verlobungstage mit seiner Jugendfreundin, Fräulein Hedwig Davidson, die er wenige Monate später, sein Züricher Heim begründend, heirathete.

In Zürich gestalteten sich die Verhältnisse aufs Glückliche, da er grosse Freude am Unterricht fand, und der grössere Wirkungskreis die Ausbildung und Heranziehung zahlreicher Schüler als Mitarbeiter ermöglichte. Meyer's Begabung und Leistungsfähigkeit kommen jetzt zu voller Entfaltung. Durch eine Reihe von Arbeiten, von denen hier nur die Stellungsarbeiten, die Nitrofettverbindungen, die Dampfdichtemethoden, die Zerlegung der Halogenmoleküle bei Glühhitze genannt seien, tritt er in der Züricher Zeit in die vordere Reihe der Fachgenossen.

Die dieser Skizze gezogene Grenze verbietet, hier auf mehr, als einige seiner bedeutendsten Arbeiten einzugehen; die detaillirte Wür-

digung seiner und seiner Schüler zahllosen Arbeiten muss vielmehr späterer, ausführlicher Berichterstattung vorbehalten bleiben. Einige allgemeine Bemerkungen dürften aber hier am Platze sein.

Victor Meyer ist einer der fruchtbarsten, originellsten und vielseitigsten chemischen Experimentatoren gewesen. Ueberblickt man aber die nach so vielen Hunderten zählenden eigenen und Schüler-Arbeiten, so erkennt man, wie sie bei aller Vielseitigkeit doch immer wieder auf wenige Grundthematata zurücklaufen. Man sieht, wie er, einem Gedanken folgend, schrittweise sich den Weg zum Ziele bahnt, wie er, mit Auskundschaftungen nach rechts und links, Hindernisse bewältigend oder umgehend, Hilfsmittel vorbereitend oder ein neues Ziel über das erreichte hinaussteckend, der Natur ihre Geheimnisse abkämpft. Nie giebt er ein Thema auf; die der Nitrofettsstoffen, der Molekulargewichtsbestimmungen, der Thiophengruppe laufen bezw. 25, 21 und 14 Jahre bis unmittelbar zu seinem Tode fort. Nur von Zeit zu Zeit tritt zu den alten ein neues Thema hinzu, um in gleicher Weise verfolgt zu werden.

Der Chemie Fernstehende könnten in dieser Beschränkung eine Einseitigkeit Meyer's erblicken. Nichts wäre unrichtiger! Keine grössere Kunst kennt die Chemie, als mit dem Experiment unentwegt einem Ziele zu folgen. Denn hier wirft die spröde Natur zur Vertheidigung ihrer Geheimnisse immer mächtigere Hindernisse auf.

Das ganze Genie Victor Meyer's, sein klares Erkennen, seine hohe Erfindungsgabe, kühne Energie, und gewaltiges Wissen, tritt am glänzendsten bei dieser zähen Verfolgung hervor. Diese Art der Verfolgung macht erst seine Themata so bedeutungsvoll. Andere haben dieselben oder ähnliche in Händen gehabt, ohne seine Triumphe zu feiern. Man braucht sich hierfür nur der Entdeckung der Thiophengruppe aus einer versagenden Reaction des Benzols aus Benzoesäure, oder seiner schönen letztjährigen Arbeiten über diorthosubstituirte Säuren aus der Nichtesterificirbarkeit der Mesitylencarbonsäure zu erinnern.

Wie versteht er es aber auch, seine Themata fortzuführen und immer Neues aus ihnen zu entwickeln! Drei Beispiele mögen dies hier in grossen Zügen zeigen.

Aus dem Nitroäthan und dessen Homologen entwickeln sich die Nitrosäuren, die Pseudonitrole, die gemischt aromatisch-fetten Azoverbindungen, gelegentlich derer er ein unserer Farbstofftechnik sehr zu Statten gekommenes Diazotirverfahren mittheilt. Die Ester der Salpetersäure führen zu Reactionen mit der Säure selbst, deren Folge die Isonitrosoverbindungen sind. Diese sind Hydroxylamine, die Einführung des Hydroxylamins als Reagens, die Entdeckung der Aldoxime und Ketoxime ist die nächste Folge. Die Auffindung eines zweiten Benzildioxims durch seinen Mitarbeiter H. Goldschmidt führt ihn

zur Stereochemie und selbst, gemeinsam mit E. Riecke, zur Behandlung des Valenzproblems; und wenn er auch seine Ansicht über die Stereoisomerie der Ketoxime später der von Hantzsch und Werner hat nähern, ja diese vielleicht hat annehmen müssen, so bleibt auch in diesen weitestgehenden Ausläufern der experimentelle Gewinn immer noch gross genug.

Aehnlich beim Thiophen. Der ersten mühsamen Gewinnung aus Theerbenzol folgen verbesserte Methoden, die Erkennung der Constitutionsbeziehungen zum Benzol, dann zum Furfuran und Pyrrol, und so zahllose Abkömmlinge, Homologe, Substitutionsproducte, Isomere mit ihrem Parallelismus zu den Benzolderivaten, dass er sie schon 5 Jahre nach Entdeckung des Thiophens zu einer Monographie zusammenfassen muss. Nicht weniger als 103 Abhandlungen von ihm und seinen Schülern sind in letzterem Werk zusammengefasst.

Noch staunenswerther ist der Gang der Dampfdichtearbeiten. Unseres unvergesslichen A. W. Hofmann klassische Dampfdichtemethode hatte, trotz der früher vorhandenen von Dumas und von Gay Lussac, diese Bestimmungen erst populär gemacht durch ihre Handlichkeit, Exactheit, minimalen Substanzverbrauch und beträchtliches Temperaturintervall. Aber über  $310^{\circ}$  versagt sie wegen der Spannkraft des Quecksilberdampfes. Meyer's geniale, auf der Verdrängung Wood'schen Metalls beruhende Methode erhebt die benutzbare Temperatur bis zum Siedepunkt des Schwefels ( $440^{\circ}$ ) und Schwefelphosphors ( $560^{\circ}$ ). Nach verschiedenen Varianten bildet er, gemeinsam mit Carl Meyer, sein Luftverdrängungsverfahren aus, das in Glasgefässen Temperaturen bis zur Erweichung des Glases, in Porcellangefässen bis zu heller Gelbgluth, in Plattingefässen gar bis  $1700-1800^{\circ}$  gestattet, wobei er in C. Meyer, Langer, Biltz u. A. treffliche Mitarbeiter findet. Unermüdlich im Erfinden neuer Apparate und Oefen zur Erzielung der höchsten Temperaturen, zieht er zahlreiche, mit Glühtemperaturen arbeitende industrielle Etablissements, Porcellanfabriken, Platinsmelzen, Gasanstalten des In- und Auslandes in den Dienst seiner Idee und stellt ihnen neue, bisher unbekante Aufgaben. Noch kurz vor seinem Tode hat er den »Berichten« mitgetheilt, dass neue, von Heräus ihm gelieferte Apparate aus 1 Theil Iridium auf 3 Th. Platin weit höhere Temperaturen, als Letzteres für sich zu benutzen gestatten, und dass, wenn auch seine Hoffnung, gasdichte Gefässe aus Graphit herstellen zu können, gescheitert sei, doch sein Mitarbeiter M. v. Recklinghausen aus Veitscher Magnesia unter gewissen Bedingungen, zwar bisher nur kleine, gasdichte Gefässe erhalten habe, welche gasometrische Versuche über  $2000^{\circ}$  als möglich erscheinen lassen. In der That hat V. Meyer die Pyrochemie in einem bis dahin ungeahnten Grade erweitert.

Meyer's Anwendung seiner Methode auf die Halogene versetzte 1879 die chemische Welt in nicht geringe Aufregung. Diesen Versuchen nach verminderte sich die Gasdichte der Halogene in Glühhitze, im Gegensatz zu früheren Befunden St. Claire Deville und Troost's beim Jod, auf  $\frac{2}{3}$ ; d. h. ihre Molekeln spalteten sich. Zwar hat Meyer später diese Angaben, zuerst in Folge einer Arbeit J. M. Craft's und F. Meier's, dann nach eigenen weiteren Untersuchungen etwas modificiren müssen, aber die bis dahin unerhörte Thatsache der Spaltung der Halogenmoleküle in ihre Atome bei Glühhitze ist bestehen geblieben, dergestalt, dass das Molekül des Jods leicht und vollkommen, viel schwieriger das des Broms und erst über  $1400^{\circ}$  und nur in geringem Maasse das des Chlors in die Einzelatome zerfällt. Was wir V. Meyer's immer neuen Versuchen bezüglich der Molekularverhältnisse des O, N, S, NO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, S, Sb, Hg, Zn, HgS, einer grossen Zahl von Metallchloriden und -Bromiden bei den verschiedensten Glühtemperaturen, sowie bezüglich der Siede- und Schmelz-Punkte anorganischer Salze verdanken, ist zum Theil längst in den bleibenden Schatz der allgemeinen und der anorganischen Chemie übergegangen.

Verflossen unter den grossen Erfolgen, im frohen Familien- und Freundes-Kreis, im Genuss der schönen Natur in Zürich für Meyer glückliche Jahre, so war seine an sich treffliche Constitution doch auf die Dauer den Ueberanstrengungen, welche er sich beständig zumuthete, und zumal den Aufregungen, welche die Chlorarbeit im Gefolge hatte, nicht gewachsen. Auch das Arbeiten in seinem völlig ungeeigneten Züricher Feuerlaboratorium, in dem oft eine Temperatur von  $50^{\circ}$  C. herrschte, war seiner Gesundheit durchaus abträglich. Schon 1880 machten sich Schlaflosigkeit und Nervenschmerzen bei ihm geltend. Der Verlust eines blühenden 7jährigen Töchterchens und seines intimen Freundes W. Weith im Jahre 1881 mögen zur Festsetzung des Uebels beigetragen haben. 1884 brachten die fortgesetzten Ueberanstrengungen eine Rücken neuralgie zum Ausbruch, die 9 Monate lang der Kunst der Aerzte spottete und zu den ernstesten Besorgnissen Anlass gab. Dieses Uebel hat ihn später, so frisch er auch in den Zwischenzeiten war, da er sich stets wieder überanstrengte, öfters plötzlich und mit grosser Gewalt überfallen; es ist mittelbar die Veranlassung seines Todes geworden.

Mit seinem Collegen Lunge an Plänen für den Neubau des Züricher Laboratoriums beschäftigt, erhielt Meyer einen Ruf nach Göttingen. Noch leidend, zögerte er erst, nahm ihn aber dann, da sich seine Gesundheit besserte, an und übersiedelte 1885 nach Göttingen. Hier lag ihm zunächst der Umbau des alten Wöhler'schen Laboratoriums ob. Derselbe wurde 1888 vollendet; bei dieser Gelegenheit erhielt Meyer den Geheimrathstitel. Seine wichtigsten

Arbeiten aus dieser und der Heidelberger Zeit sind zum Theil schon oben mitreferirt. Erwähnt sei hier noch das in Göttingen hinzugekommene schöne Arbeitsgebiet über die negative Natur der Phenylgruppe. 1889 erhielt Meyer den Ruf als Bunsen's Nachfolger nach Heidelberg, den er zum Verdruss der preussischen Unterrichtsverwaltung annahm. Auch hier war die Erweiterung des alten Laboratoriums auf eine grössere Plätzezahl und unter Berücksichtigung der organischen wie jetzt auch der Pyrochemie geplant. Dieses neue Laboratorium wurde 1892 mit 120 Plätzen in Betrieb gesetzt und erwies sich bald als überfüllt.

In gleicher Mächtigkeit und Tiefe wie früher gehen auch in Heidelberg V. Meyer's Arbeiten fort. Die Jodoso- und Jodo-Verbindungen kommen hier hinzu, an die sich die Jodoniumverbindungen anschliessen, die ein aussergewöhnliches Interesse dadurch darbieten, dass in ihnen das Jod die Rolle des Stickstoffs in den Ammoniumbasen spielt, und dass sie, starke Basen wie letztere, in ihren Salzen, zumal den Fällungen mit Schwefelwasserstoff und Halogenwasserstoffen, den Thalliumverbindungen gleichen.

Hier werden auch die diorthosubstituirten Benzoësauren zu einer in ihrer künftigen Bedeutung noch nicht übersehbaren Fundgrube der Stereochemie. Endlich ist noch auf dem Gebiet der chemisch-physikalischen Forschung die von Meyer wieder in grossem Style angelegte Arbeitsgruppe über den zeitlichen Verlauf der Reaction von Gasen (Knall-, Chlorknall-Gas, Jodwasserstoff etc.) zu erwähnen.

Neben dem Allen findet er noch Zeit, gemeinsam mit P. Jacobson, ein grosses Lehrbuch der organischen Chemie herauszugeben, das, zu zwei Drittel vollendet, als ein vortreffliches Buch für zusammenhängende Lectüre, wie wegen seines zuverlässigen Quellennachweises sehr geschätzt ist.

Seiner Thätigkeit als Forscher steht Meyer's Lehrthätigkeit nicht nach. Seine Vorlesung wirkte neben ihrer klaren Durchbildung auch darum so anregend, weil er selber am Vortragen und Experimentiren die grösste Freude hatte. Manchen schönen und bisweilen recht kühnen Vorlesungsversuch hat er in unseren »Berichten« veröffentlicht. Wenn er im Laboratorium einen ganz ausserordentlichen Procentsatz von Schülern zu selbstständigem Arbeiten erzog, so lag das an der Begeisterung, die er durch seine eigenen Arbeiten den Schülern einflösste, wie nicht minder an der fein durchdachten Art, mit der er sein Hauptthema durch Nebenthemata zu erweitern und zu fördern verstand, wovon zeitweise in seinen Abhandlungen gegebene Andeutungen über die seinen Schülern übertragenen Aufgaben interessantes Zeugnis geben. Auch zahlreiche hervorragende Forscher sind aus seinem Schülerkreis hervorgegangen.

An äusserer Anerkennung seiner Verdienste hat es ihm nicht gefehlt. Die Akademien der Wissenschaften zu Berlin und München,

die Gesellschaft der Wissenschaften zu Upsala, sowie die Göttinger-Gelehrte Gesellschaft ernannten ihn zum Mitgliede, die Universität Königsberg verlieh ihm den Titel als Ehrendoctor der Medicin, die Royal Society ihre Davy-Medaille. Zahlreiche gelehrte Gesellschaften erwählten ihn zum Ehrenmitgliede.

Meyer machte es Freude, seine Wissenschaft in weitere naturwissenschaftliche Kreise zu tragen. So hat er in den allgemeinen Sitzungen zu Heidelberg 1889 und Lübeck 1895 Vorträge über »Chemische Probleme der Gegenwart« und »Probleme der Atomistik« gehalten, welche seine feine Darstellungsgabe und Beherrschung des Styls zeigen. Auch einige öffentliche Experimentalvorlesungen, sowie eine solche vor dem grossherzoglich badischen Paare im Schloss zu Karlsruhe hat er gehalten. Gern flocht er bei solchen Gelegenheiten seine eigenen Arbeiten ein, um aus ihrer Betrachtung von einem höheren Standpunkt selbst neue Anregungen für ihre Fortführung zu gewinnen. Der Vortrag in Lübeck wurde sein Schwanengesang. Der folgende Satz desselben enthüllt uns Meyer's Ziele auf pyrochemischem Gebiet. »Da die Chemie«, sagt er, »bereits eine beträchtliche Zahl von Gasen kennt, welche aus einem Atom bestehen, — ich nenne nur Quecksilber, Cadmium, Zink und Jod — so wird der Versuch darüber Auskunft geben können, ob wir bei der Auflösung in diese, jetzt also benannten Atome wirklich schon bis zur letzten uns zugänglichen Zertheilung der Materie vorgedrungen sind«.

Dem Bestreben, die Chemie zu popularisiren, verdankt auch eine grosse Zahl Einzelaufsätze, die er im »Naturforscher«, der »Naturwissenschaftlichen Rundschau«, der »Deutschen Revue«, »Deutschen Warte« u. A. veröffentlichte, ihre Entstehung. Ja selbst in Harden's »Zukunft« versuchte er, in einem Lebensbild Pasteur's, einem mehr politischen Publikum die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoff mundgerecht zu machen.

Reizende belletristische Arbeiten vermischten Inhalts hat er uns in seinen »Wanderblättern und Skizzen: Aus Natur und Wissenschaft« und »Märztage im kanarischen Archipel« hinterlassen. Wie stimmungsvoll kommt da namentlich in den Aufsätzen »Die Jungfrau«, »Der blaue Strahl« und in der kanarischen Reise die Freude des echten Naturforschers an der Natur, die liebevolle Auffassung von Land und Leuten zum Ausdruck, während die Tiefe seines Gemüths aus dem W. Weith betreffenden Nachruf »Zur Erinnerung an einen früh Geschiedenen«, und eine starke Dosis Humor aus dem Aufsatz »Substanz und Seele« hervorleuchten.

Körperliche Übungen, Hochtouren, Reisen liebte er sehr. Im Sommer waren es Schwimmbäder im klaren Zürichsee oder im schönen Neckar, im Winter Schlittschublauf, ganz zuletzt noch das Radfahren, an denen er sich von angestrenzter Arbeit erholte. Wanderfreudig hat er die meisten Hochgipfel der Schweiz, Glärnisch und Tödi,

Bernina, Jungfrau und Matterhorn erstiegen. In den Ferien traf er bald mit Freunden an der Riviera zusammen, bald zog es ihn mit einzelnen Freunden weiter nach Corsica, den Kanaren, Spanien.

Meyer's Freunde hofften, dass er nun, wo er in seiner Stellung alle Wünschenswerthe erreicht hatte und der stürmischere Lebensabschnitt hinter ihm lag, Körper und Geist mehr als bisher Ruhe gönnen und sich dauernd gesund erhalten würde. Sie hatten sich getäuscht, oder die Hilfe kam zu spät.

Zum Schluss dieses Sommersemesters stellten sich wieder grosse Abspannung mit Schlaflosigkeit und zeitweise Neuralgien ein, darunter eine neue, ihn besonders beängstigende Art. Kollegen wollen in den letzten Tagen selbst Zeichen plötzlicher, schnell vorübergehender Benommenheit bemerkt haben. Immerhin verbrachte er den Abend des 7. August mit seiner Familie heiter in dem engstbefreundeten Familienkreise seines Institutsnachbars W. Kühne. Sein Nichterscheinen am nächsten Morgen fiel nicht auf, da man annahm, er habe nach schlafloser Nacht längeren Morgenschlummer gefunden. Erst Mittags öffnete man das Schlafgemach. Man fand ihn todt. Die verhängnisvolle That war längst, offenbar in einem durch Neuralgie und Schlaflosigkeit überreizten Nervenzustand geschehen. Ein vorgefundenes Blatt enthielt die Abschiedsworte:

»Geliebte Frau! Geliebte Kinder! Lebt wohl! Meine Nerven sind zerstört; ich kann nicht mehr.«

Am 10. August hat ein tiefergriffenes Trauergesolge ihm das letzte Geleit gegeben zum Heidelberger Friedhofe. Hier ruht er nun von gewaltiger, schnellvollbrachter Lebensarbeit aus.

Wir aber werden den theuren Freund, den genialen Forscher, den lebenswürdigen Genossen nicht vergessen, und in der Geschichte der Chemie werden seine Werke fortleben.

Die Versammlung ehrt das Andenken ihres heimgegangenen Präsidenten durch Erheben von den Sitzen.

Der Vorsitzende fährt fort, er sei leider genöthigt, noch weitere Trauermeldungen zu machen. Ebenso plötzlich, wie Victor Meyer, ist am 22. September

### EDMUND DRECHSEL,

Professor der physiologischen und pathologischen Chemie  
und der Pharmakologie in Bern,

in Neapel gestorben. Sein langjähriger Schüler — Hr. Prof. M. Siegfried in Leipzig — hat dem Secretariat den folgenden Nachruf eingesandt:

Wieder hat die physiologische Chemie einen ihrer Meister verloren. Edmund Drechsel starb am Vormittage des 22. Septembers im Laboratorium der zoologischen Station in Neapel in Folge eines Gehirnschlages, aus vollem Schaffen jäh herausgerissen. Ihn betrauern zugleich mit den Jüngern und Freunden der physiologischen Chemie alle Verehrer chemischen Wissens, denn die verschiedensten Gebiete der Chemie genossen die Früchte seines exacten Forschens.

Edmund Drechsel ist am 3. September 1843 als Sohn des Advocaten und Notars, Dr. jur. Drechsel, in Leipzig geboren. Er besuchte das Thomagymnasium seiner Vaterstadt und bezog daselbst nach absolvirtem Maturitätsexamen 1860 die Universität, die er ein Jahr später verliess, um in Marburg bei Kolbe zu arbeiten. 1862 kehrte er nach Leipzig zurück und promovirte daselbst 1864. Hierauf siedelte er als Assistent von Volhard nach München über, um nach einem Jahre die gleiche Stellung bei Kolbe in Leipzig anzutreten. Durch ungünstige Veränderung der Vermögensverhältnisse seines Vaters wurde er gezwungen, von seinem Plane, die akademische Laufbahn zu ergreifen, abzustehen und im Jahre 1866 eine Stellung in der Technik in Sclaigneaux in Belgien anzunehmen. Nach vier Jahren, bei Beginn des Krieges 1870, kehrte er nach Deutschland zurück und wurde Assistent und Docent bei Scheerer an der Bergakademie Freiberg.

Drechsel hatte bereits eine Anzahl werthvoller Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen und anorganischen Chemie publicirt und sich vor allem durch die Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure in der Chemie und Biologie einen Namen gemacht. Obgleich er jetzt noch der Physiologie ganz fremd gegenüber stand, bot ihm C. Ludwig 1872 die Stellung des chemischen Assistenten am Leipziger physiologischen Institute, die durch die Berufung Hüfners nach Tübingen frei geworden war, an. Ludwig schätzte in ihm schon damals den unbedingt zuverlässigen, auf das Peinlichste genau arbeitenden Chemiker, dessen Begeisterung für die Wissenschaft ihn die pecuniär sehr günstige Stellung in der Technik mit der rauhen akademischen Laufbahn vertauschen liess. Ludwig war der Ueberzeugung, dass die Aufgaben der physiologischen Chemie nicht von Männern, die sich »auch« mit Chemie beschäftigt haben, gelöst werden könnten, sondern, um seine eignen Worte zu gebrauchen, von Männern, die die ganze Kraft ihres Wesens dem Studium der Chemie zugewendet haben.

Von jetzt ab widmete sich Drechsel fast ausschliesslich der physiologischen Chemie. Die tagtägliche Anregung, die er durch Ludwig in so reichlichem Maasse auf dem Gebiete der Physiologie genoss, erleichterten ihm das Vordringen in dieser Wissenschaft, sodass er bald die grossen Aufgaben der physiologischen Chemie

erkennen und an ihrer erfolgreichen Lösung sich betheiligen konnte. Im Jahre 1875 habilitirte er sich an der philosophischen Facultät Leipzig, wurde 1878 zum ausserordentlichen Professor in der medicinischen Facultät und etwas später von derselben zum Doctor honoris causa ernannt. Bald nach seiner Habilitation hatte er sich mit der Holländerin Esther Hamming vermählt. Seiner Ehe entsprossen zwei Söhne.

Als Leiter der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes hat Drechsel einmal seine eigenen Schüler, die allmählich in immer grösserer Zahl sich einstellten und die Anstellung eines zweiten chemischen Assistenten erforderlich machten, unterrichtet, zweitens den Schülern Ludwigs, die bei Ausführung ihrer Untersuchungen der Chemie bedurften, die Anleitung gegeben. Hier wachte er mit peinlichster Gewissenhaftigkeit über die genaue Ausführung der Methoden. Er war sich bewusst, dass gerade bei physiologisch-chemischen Untersuchungen, wo meistens die Analysen der Controlle durch die theoretischen Formeln entbehren, die grössten Vorsichtsmaassregeln zur Erlangung der richtigen Resultate nothwendig sind. Das Zusammenarbeiten mit Ludwig bildete ein enges Verhältniss wissenschaftlichen und allgemeinen Gedankenaustausches, wie es schöner nicht gedacht werden kann.

In den zwanzig Jahren seiner Leipziger Thätigkeit hat Drechsel, zum Theil gemeinschaftlich mit seinen Schülern, eine grosse Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die vorzugsweise dem Gebiete der physiologischen Chemie angehören. Eine Anzahl Arbeiten beschäftigen sich mit dem Eiweiss. Allgemein bekannt sind die zum Theil mit Grübler angestellten Untersuchungen über krystallisirte Eiweissverbindungen. Durch die Analysen dieser schön krystallisirten, von constanter Zusammensetzung erhaltenen Verbindungen konnte ein Einblick in die Molekulargrösse des Eiweisses erhofft werden. Ferner erschien Drechsel die Auffindung sicherer Methoden zur Gewinnung krystallisirter Eiweisskörper oder ihrer Verbindungen erstrebenswerth, weil so zu hoffen war, reine Eiweisskörper als Ausgangsmaterial zu Versuchen über die Constitution des Eiweisses zu erlangen.

Die Versuche Drechsel's über die Spaltung des Eiweisses durch Salzsäure sind weniger in der Hoffnung, einen Einblick in die Constitution des Eiweissmoleküles zu gewinnen, unternommen worden, als in der Absicht, den Mechanismus des Eiweisszerfalles im Thierkörper aufzuklären. Es war bekannt, dass bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Barythydrat Kohlensäure, durch Salzsäure keine Kohlensäure gebildet wird. Drechsel vermuthete, dass bei der Spaltung mit Salzsäure ein Körper entstehe, der durch Barythydrat unter Bildung von Kohlensäure weiter zersetzt würde, und dass dieser Körper zum Harnstoff in naher Beziehung stünde. Er konnte zeigen,

dass bei der Spaltung des Caseïns, ausser den bekannten Amidosäuren, Basen entstehen, die sich aus dem Reactionsgemisch durch Phosphorwolframsäure abscheiden liessen. Es wurden zunächst zwei Basen isolirt, das Lysin und Lysatinin, zu denen die Diamidocessigsäure hinzukam. Die »Lysatinin« genannte Verbindung war thatsächlich die gesuchte, denn sie lieferte bei vorsichtiger Zersetzung mit Barythydrat Harnstoff. Mit Auffindung dieser Thatsache hatte Drechsel das vielfach vergeblich angestrebte Problem gelöst, aus Eiweiss Harnstoff durch Hydrolyse darzustellen. Es war somit bewiesen, dass Harnstoff aus dem Eiweissmoleküle lediglich durch Abbauprocesses entsteht, und dass er auf diese Weise ohne Synthese im thierischen Organismus entstehen kann. Gleichzeitig liess sich zeigen, dass die Menge des so aus dem Eiweisse hervorgehenden Harnstoffes nur einem kleinen Theil des Stickstoffes im Eiweiss entspricht, sodass der vom Thierkörper gebildete Harnstoff zum bei weitem grössten Theile auf andere Art gebildet werden muss.

Mit der Frage, auf welche Weise der Thierkörper Harnstoff erzeugt, hatte sich Drechsel schon seit einer Reihe von Jahren beschäftigt. Nachdem durch frühere Versuche anderer Forscher sicher nachgewiesen worden war, dass aus einfachen stickstoffhaltigen Körpern, wie sie bei dem Abbau des Eiweisses entstehen, aus den Amidosäuren, ja aus Ammoniak, im thierischen Organismus Harnstoff gebildet wird, galt es, experimentell die Frage zu beantworten, durch welche Reactionen dies geschieht. Drechsel hatte gezeigt, dass bei der Oxydation von Glycocoll etc. in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur carbaminsaures Ammon entsteht, und »dass überall, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen, beide sich unter Entstehung von Carbaminsäure, bez. carbaminsaurem Ammon vereinigen.« Er betrachtete demnach diese Verbindungen als die Muttersubstanzen des Harnstoffes. Seine Versuche, aus carbaminsaurem Ammon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung Harnstoff aufzubauen, waren von Erfolg gekrönt. Die Abspaltung von Wasser gelang ihm durch die Elektrolyse mit Wechselströmen, durch schnell auf einander folgende Oxydation und Reduction, also durch Wegnahme von Wasserstoff und Sauerstoff. Weiter glückte es ihm, Carbaminsäure in geringen Mengen im Blute und später in grösseren Mengen im Pferdeharn und somit das Vorkommen der Carbaminsäure im thierischen Organismus nachzuweisen. Eine grosse Freude waren ihm später die Resultate der Versuche Nencki's und Pawlow's, dass nach Ausschaltung der Leber bei Hunden carbaminsaures Ammon im Harn auftritt.

Die Versuche mit Wechselströmen lieferten, ausser dem Nachweis der Bildung von Harnstoff aus carbaminsaurem Ammon, noch mehrere werthvolle Resultate. So zeigten sie die Bildung der Phenoläther-

schwefelsäure in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur aus Phenol und Schwefelsäure, die Ueberführung des Phenols in Hydrophenoketon, Capronsäure und einfachere Glieder der Fettsäure, unter allmählichem Abbau der grösseren Moleküle in kleinere. Nach Drechsel gehen die Abbauprocesses im thierischen Organismus in ähnlicher Weise wie unter Einwirkung der Wechselströme vor sich, indem z. B. ein Molekül Buttersäure nicht durch gleichzeitige Aufnahme von 10 Atomen Sauerstoff plötzlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, sondern nach einander in Oxybuttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Kohlensäure unter stetiger Abspaltung von Wasser und Kohlensäure übergeht. Ebenso finden in analoger Weise, wie die Bildung des Harnstoffes aus carbaminsaurem Ammon, wie die der Phenolätherschwefelsäure aus Phenol und Schwefelsäure durch abwechselnde Wegnahme von Wasserstoff und Sauerstoff mit Hilfe der Wechselströme, die mannigfachen Synthesen im Thierkörper statt. Als einen Beweis dafür, dass ein Oxydationsprocess für das Zustandekommen der Synthese nothwendig ist, führt Drechsel an, dass bei allen Versuchen über Synthesen durch überlebende Organe es sich als nothwendig herausgestellt hat, arterielles Blut zur Durchleitung zu benutzen.

Bisher sind nur die wichtigsten Arbeitsgebiete Drechsel's aus der Leipziger Zeit erwähnt worden. Sehr werthvolle Resultate sind durch eine grosse Anzahl anderer Arbeiten Drechsel's und seiner Schüler geliefert worden; ich erinnere an die Untersuchungen über das Cyanamid, über Platinbasen etc., an die über Cerebrinsubstanzen, über Glycerinphosphorsäuren und über das Jekorin, jenes interessanten, in der Leber zuerst gefundenen, protagonähnlichen Körpers. Ferner rühren aus jener Zeit eine Anzahl kleiner Mittheilungen her, welche Beobachtungen Drechsel's auf dem Gebiete der organischen, anorganischen und analytischen Chemie enthalten und welche Zeugnisse von seiner scharfen Beobachtungsgabe und gründlichen Beschlagenheit auf allen Gebieten der Chemie ablegen. Seine peinlich genaue Arbeitsart, die jede Schwefelbestimmung unter Anwendung von Leuchtgas verwarf und nur die mit dem Spiritusbrenner gelten liess, veranlasste die Construction einer Anzahl vorzüglicher Laboratoriumsapparate, von denen nur die am meisten bekannte Drechsel'sche Waschflasche genannt sei.

Ausserdem war Drechsel in ausgedehntem Maasse schriftstellerisch thätig. Für den Laboratoriumsgebrauch schrieb er seinen »Leitfaden in das Studium der chemischen Reactionen«, der auch in einer wesentlich erweiterten zweiten Auflage erschien, und die »Anleitung zur Darstellung physiologisch-chemischer Präparate«. Von ihm ist »Die Chemie der Absonderungen und Gewebe« in Hermann's Handbuch der Physiologie verfasst, ferner zum Theil die Jahresberichte

über physiologische Chemie (Hofmann-Schwalbe), mehrere Artikel in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, von denen vor allem der über Eiweiss oft citirt wird. Zur Ermöglichung seiner Laufbahn musste er namentlich in den ersten Jahren die Nächte in ausgedehntem Maasse zu schriftstellerischer Arbeit heranziehen und führte dies durch, ohne an seiner Schaffensfreudigkeit im Laboratorium einzubüssen.

Im Jahre 1892 wurde Drechsel als Nachfolger Nencki's nach Bern als ordentlicher Professor der physiologischen und pathologischen Chemie berufen und erhielt dort später zugleich den Lehrauftrag für Pharmakologie. In die Berner Zeit fallen seine und seiner Schüler Untersuchungen über die Kupferoxydulverbindungen der Xanthinkörper, über Kuhcasein und Frauencasein, über das Paramucin u. a. m., und vor allem über das Jod im thierischen Organismus. In den »Beiträgen zur Chemie einiger Seethiere« berichtet er über das Vorkommen einer jodirten Eiweisssubstanz, des Gorgonins, im hornigen Achsen skelett von Gorgonia Cavolinii, die bei der Spaltung mit Salzsäure u. a. Jodgorgosäure  $C_4H_5NJO_2$  liefert. Er war mit der Fortsetzung dieser Untersuchungen in Neapel beschäftigt, als der Tod seinem Streben und Schaffen ein so plötzliches Ende bereitete. Seine letzte Publication enthält eine vorläufige Mittheilung über das Vorkommen eines Kieselsäureesters in den weissen Bettfedern, also über die erste in der Natur aufgefundene organische Siliciumverbindung.

Bei dem frühen Heimgange Drechsel's betrauert die hinterbliebene Familie den in treuer Fürsorge nie ruhenden Gatten und Vater. Diejenigen, welche das Glück hatten, ihm als Freunde und Schüler nahe zu treten, beklagen den Verlust des anregenden, jederzeit freundschaftlich rathenden Forschers und des edlen Menschen.

Am 18. August starb nach langem Leiden das einheimische Mitglied

## DR. PAUL SCHOTTLÄNDER

zu Charlottenburg im 53. Lebensjahre.

Derselbe gehörte zu jener recht kleinen Schaar von Privatgelehrten, welche, ausserhalb des akademischen Berufes stehend, in aller Stille unsere Wissenschaft durch grössere Experimentaluntersuchungen bereichern. Geboren am 28. December 1843 zu Berlin, verlebte er die Kindheit in Esthland, kehrte aber mit 12 Jahren nach Deutschland zurück, um zuerst in Braunschweig die Knabenschule und später in Berlin die Realschule zu besuchen. Nach Absolvirung der letzteren studirte er in Zürich und Karlsruhe Chemie,

ging dann für kurze Zeit nach England und Schottland, um in dortigen Fabriken als Volontär thätig zu sein, und trat 1870 in die Newsky Stearin-Fabrik zu St. Petersburg als Gehülfe des Directors ein. Nach drei Jahren übernahm er die Leitung dieses Geschäfts und wurde bald nachher noch Mitdirector einer Petersburger Gesellschaft, welche eine grössere Anzahl von chemischen Fabriken ins Leben rief. Aus diesem grossen praktischen Wirkungskreise schied er 1882, um nach Berlin zurückzukehren und sich von nun an ausschliesslich der wissenschaftlichen Arbeit zu widmen. Schon im reifen Lebensalter stehend, erwarb er 1884 zu Würzburg den Doctortitel und gründete im folgenden Jahre in Charlottenburg ein prächtig ausgestattetes Privatlaboratorium. Länger als 10 Jahre hat er sich hier mit wissenschaftlichen Experimentaluntersuchungen beschäftigt, bis er in schwere Krankheit und Siechthum verfiel.

Von den Arbeiten Schottländer's ist hervorzuheben eine ausgedehnte Untersuchung über die Verbindungen des Goldes, welche er schon in Petersburg begonnen und in Berlin fortgesetzt hat. Weitere Studien betreffen die Metalle der Cergruppe, das colloidale Gold, die Anwendung des Spectroskops zur Bestimmung des Extinctionscoefficienten nach Vierordt's Methode und das Triammoniumorthophosphat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der verstorbenen Mitglieder Edmund Drechsel und Paul Schottländer von den Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann Hrn. Professor Richard Meyer, welcher aus Braunschweig hierhergeeilt ist, um der Ehrung seines vielgeliebten Bruders beizuwohnen und gewiss mit Wehmuth der Zeit gedacht hat, in welcher sein Bruder an dieser Stelle jugendfrisch die Ergebnisse seiner ersten Arbeiten mitzuthellen pflegte. Er begrüsst ferner die auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. W. Nernst aus Göttingen, Hrn. Dr. F. Quincke aus Glauchau, Hrn. Dr. Mjöen aus Christiania, sowie den als Gast der Sitzung beiwohnenden Hrn. Dr. W. Sklarek (Berlin).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Oppenheimer, M., München;	
Frank-Kamenetzki, A.,	} Karlsruhe;
Frankenstein, W.,	
Herter, Dr. C. A., New York City;	
Ruschhaupt, W., Heidelberg;	
Vogel, J.,	} Berlin;
Lücke, G.,	

Alway, Dr. T. J., Vittoria;  
 Sidener, Prof. C. T., Minneapolis;  
 Walker, A. J., Killygowon;  
 Ladisch, C., München;  
 Bone, Dr. W. A., London;  
 Fränkel, Dr. S., Wien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Gieseke, Dr. Adolf, Eikendorf b. Schönebeck (durch A. Michaelis und R. Stoermer);  
 George, Henry, Ingenieur-Chemiker der Société française de couleurs d'aniline, Pantin (Seine) (durch Ch. Gassmann und L. v. Goldberger);  
 Capen, H. E., President of Tufts College, Tufts College Mass. (durch J. E. Bucher und V. L. Leighton);  
 Dudley, Dr. Chas. B., Chief Chemist of the Pennsylvania Railroad, Altoona (Pa.) } (durch H. W. Ewell, Erwin E., First assistant Chemist in the United States Department of Agriculture, Washington (D. C.) } Wiley und A. Pinner);  
 Mautner, Apotheker Dr. A., Cöthen (Anhalt) (durch P. Jannasch und L. Gattermann);  
 Kiebitz, Dr. C. R., Brüderstr. 34, Leipzig (durch E. Beckmann und H. Reckleben);  
 Volger, Dr. Franz, Coepenickerstr. 102 II, Grünaußb. Berlin (durch P. J. Meyer und W. Pfitzinger);  
 Petersen, Ferdinand, i. F. Ferd. Petersen & Co., Anilin-fabrik, Schweizerhalle b. Basel (durch Th. Tesse und Fr. Fichter);  
 Aykroyd, Henry E., Duckworth Lane, Thornfield, Bradford [Yorkshire] (durch F. W. Richardson und A. G. Perkin);  
 Biltz, Wilhelm, Kapaunenstr. 6, Greifswald (durch P. Jacobson und R. Stelzner).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 6. October 1897.

Der Vorsitzende bemerkt, dass die Beschlussfassung über den in No. 44 dieses Protocolls erwähnten Antrag deshalb vertagt sei, weil der Vorstand erst ein Urtheil darüber gewinnen wolle, ob durch die geplante Aenderung dem Wunsche einer grösseren Mitgliederzahl entsprochen werden würde, und ob andererseits nicht viele regel-

mässige, an den Montag gewöhnte Besucher unserer Sitzungen in jener Aenderung eine Erschwerung des Besuchs erblicken würden. Er richte daher an die Mitglieder — einheimische wie auswärtige — die Bitte, dem Secretariat ihre Stellung zu dem Antrag kundzugeben.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

880. Vender, V. La fabbricazione dell' acido solforico, dell' acido nitrico, del solfato sodico, dell' acido muriatico. Milano 1897.
881. Gersi, J. Leghe metalliche. Milano 1897.
882. Gabba, L. Manuale del chimico e dell' industriale. Milano 1897.
883. Peters, Franz. Angewandte Elektrochemie. I. Bd.: Die Primär- und Secundär-Elemente. Wien, Pest, Leipzig 1897.
884. Křížkovský, O. Tabelle zur Bestimmung des Reinheits-Quotienten in Dünnsäften von 9—13° Brix. Wien, Pest, Leipzig 1897.
885. Buchner, Georg. Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung des für das Leben Wissenswerthen etc. I. Theil: Chemie der Nichtmetalle und Metalle. Regensburg 1897.
886. Hirsch, B. und Siedler, P. Die Fabrication der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke. 3. Aufl. Braunschweig 1897.
887. Wiedemann, Eilhard und Ebert, Hermann. Physikalisches Practicum. 3. Aufl. Braunschweig 1897.
888. Müller's, Dr. John. Grundriss der Physik. Bearb. von O. Lehmann. 14. Aufl. Braunschweig 1897.
889. Frühling und Schulz's Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte etc. 5. Aufl. Hrgbn. von R. Frühling. Braunschweig 1897.
890. Remsen, Ira. Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Tübingen 1897.
891. Meyer, Hans. Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Berlin 1897.
892. Benedikt, Rud. Analyse der Fette und Wachsarten. 3. Aufl. Hrgbn. von F. Ulzer. Berlin 1897.
893. Kahlbaum, Georg W. A. Studien über Dampfspannkraftmessungen. In Gemeinschaft mit C. G. Wirkner und anderen Mitarbeitern. II. Abthl. I. Hälfte. Basel 1897.
894. Gamgee, Arthur. Die physiologische Chemie der Verdauung mit Einschluss der pathologischen Chemie. Deutsche Ausgabe und Neubearbeitung von Leon Asher und H. R. Beyer. Leipzig und Wien 1897.
895. Ulzer, F. und Fränkel, A. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Berlin 1897.
896. Hertzka, Adolf. Photographische Chemie und Chemikalienkunde. Berlin 1896.
897. Wischin, Rud. Vademecum des Mineralölohemikers. Braunschweig 1896.
899. Albrecht, Gust. Die Elektrizität. Heilbronn a. N. 1897.
900. Schwartz, Theod. Katechismus der Elektrotechnik. 6. Aufl. Leipzig 1896.
901. Klein, Jos. Chemie, Anorganischer Theil. Leipzig 1897.

902. Bendt, Franz. Katechismus der Differential- und Integral-Rechnung. Leipzig 1896.
903. Bensch, Wilhelm. Handbuch der Maass-Analyse. Wien, Pest, Leipzig 1897.
904. Andés, Louis Edgar. Animalische Fette und Oele. Wien, Pest, Leipzig 1897.
905. Plattner's, Friedrich Carl, Probirkunst mit dem Löthrohre. 6. Aufl. Bearb. von Friedrich Kolbeck. Leipzig 1897.
906. Hannecke, Paul. Das Celloidinpapier, seine Herstellung und Verarbeitung. Berlin 1897.
907. Parzer-Mühlbacher, A. Photographische Aufnahmen und Projection mit Röntgenstrahlen mittelst der Influenz-Elektrisirmaschine. Berlin 1897.
908. Kahlbaum, Georg A. W. Monographien aus der Geschichte der Chemie, Hrgbn. von —. I. Heft. Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie im Besonderen in Deutschland. Ueber den Antheil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase; von G. W. A. Kahlbaum und August Hoffmann. Leipzig 1897.
741. Bunge, N. Coursus der chemischen Technologie. 3. Lfrg. Kiew 1897. (Russisch.)
909. Panaotović, J. P. Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Leipzig 1897.
753. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie; von H. E. Roscoe und A. Classen. 3. Aufl. II. Bd, 2. Abthlg. Braunschweig 1897.
910. Hewitt, J. T. Organic chemical manipulations. London, New-York 1897.
804. Thoms, Hermann. Die Arzneimittel der organischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1897.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

Auszug aus dem  
Protocoll der Vorstands-Sitzung  
vom 6. October 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder E. Fischer, S. Gabriel, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

40. Der Vorstand nimmt Kenntniss von einem neuerdings eingegangenen »Rapport de la Sous-Commission française pour la réforme de la nomenclature chimique«.

44. Ein auf Veranlassung mehrerer auswärtiger Mitglieder vom General-Secretär gestellter Antrag, die »zusammenfassenden Vorträge«

auf besondere, am Sonnabend abzuhaltende Sitzungen zu verlegen, damit ihr Besuch den auswärtigen Mitgliedern erleichtert wird, wird vertagt.

46. Der Vorstand nimmt Kenntniss von der Anzeige der Gründung eines »Vereins österreichischer Chemiker in Wien«, dessen Zweck die Wahrung der Interessen und die Förderung des collegialen und fachlichen Verkehrs der österreichischen Chemiker im Allgemeinen, der akademisch gebildeten im Besonderen, mit Ausschluss aller politischer Tendenzen, ist.

47. Der Vorstand beschliesst, dass Hrn. Privatdocent Dr. A. Reissert, welcher mit dem 1. October d. J. seine Stellung als Gehülfe der Redaction der »Berichte« niedergelegt hat, in einem Schreiben der Dank für die langjährigen hervorragenden Dienste ausgesprochen wird, welche er der Gesellschaft geleistet hat.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

394. O. F. Wiede: Ein Chromtetroxyd und Salze der Ueberchromsäure.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Fügt man Wasserstoffsuperoxyd zu der angesäuerten Lösung eines Alkalichromates hinzu, so entsteht, wie Barreswil<sup>1)</sup> 1847 zuerst beobachtet hat, eine unter Sauerstoffentwicklung rasch verschwindende intensive Blaufärbung, die beim Schütteln mit Aether zum Theil in denselben übergeht. Trotzdem diese dem Analytiker wohlbekanntere Reaction schon vielfach Anlass zu Untersuchungen gegeben hat, ist unsere Kenntniss der als »Ueberchromsäure« bezeichneten blauen Verbindung bisher eine noch sehr ungenaue und unzureichende geblieben. Selbst die energischen Versuche Moissan's<sup>2)</sup>, den färbenden Körper durch Verdunsten des Aethers bei Kälte zu isoliren, führten zu keinem befriedigenden Resultat; und auch die vielfach versuchte relative Bestimmung des Sauerstoff- und Chrom-Gehaltes der ätherischen Lösung konnte die Aufstellung einer sicheren Formel nicht ermöglichen. Nach Barreswil<sup>3)</sup> kommt der Ueberchromsäure die Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 20, 364.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 97, 96.

<sup>3)</sup> l. c.

nach Fairley<sup>1)</sup>  $\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu; Moissan schliesst auf die Zusammensetzung  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  und Berthelot<sup>2)</sup> auf  $2\text{HCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Einer Salzbildung schien die Ueberchromsäure vollkommen unfähig zu sein, da sowohl die wässrige, als auch die ätherische Lösung derselben beim Hinzufügen von Alkalien unter lebhafter Sauerstoffentwicklung sofort zersetzt wird. Zwar glaubte Péchard<sup>3)</sup> eine braun gefärbte, amorphe Baryumverbindung der erwähnten Säure isolirt zu haben, als er abgekühltes Barytwasser zu der mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss versetzten Chromsäurelösung hinzugab. Indessen ist die von ihm aus dem entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Blaufärbung wohl nur auf gleichzeitig mit Baryumchromat ausgefallenes Baryumsuperoxyd zurückzuführen.

Auf eine etwas andere Weise wie Péchard will C. Häussermann<sup>4)</sup> ein Natriumsalz der Ueberchromsäure von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 28$  bis  $30\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben, indem er Natriumsuperoxyd unter Umrühren in eine abgekühlte, dünnflüssige Paste von Chromhydroxyd eintrug. Obgleich ich erst in letzter Stunde auf die erwähnte Abhandlung aufmerksam wurde und den darin beschriebenen Körper keiner eingehenden Untersuchung unterziehen konnte, so glaube ich nach meinen bisherigen Beobachtungen bereits sagen zu dürfen, dass in diesem vielleicht eine Molekülverbindung von Chromat mit Natriumsuperoxyd und Wasser, aber kein Ueberchromsäuresalz vorliegt. Es ist mir wenigstens seither nicht gelungen, mit fixen Alkalien und Ueberchromsäurelösung etwas anderes als Chromat zu isoliren.

Anders verhält sich jedoch die Ueberchromsäure unter gewissen Bedingungen gegenüber Ammoniak.

Im Folgenden sollen die Resultate der diesbezüglichen Untersuchung kurz wiedergegeben werden.

Als Ausgang für das Studium der Ueberchromsäure wählte ich wegen ihrer verhältnissmässig grossen Beständigkeit und Reinheit die ätherische Lösung. Dieselbe wurde stets in der Weise bereitet, dass ca. 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid in  $\frac{1}{2}$  L eiskaltem Wasser gelöst, hierzu ca. 500 g alkoholfreier, in Eis und Salz gekühlter Aether und ca. 100 ccm einer reinen, 10-procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt wurden. Durch kräftiges Schütteln wurde die Ueberchromsäure der wässrigen Lösung soweit als möglich entzogen, letztere aus dem Scheidetrichter abgelassen und die an den Wandungen anhängende Chromsäure durch mehrmaliges Spülen mit Eiswasser entfernt. Bringt man nun die noch eiskalte ätherische Flüs-

<sup>1)</sup> Ch. N. 33, 237.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 108, 25, 157, 477.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 113, 39.

<sup>4)</sup> Journ. f. pr. Chem. 48, 70 (1893).

sigkeit mit wässrigem Ammoniak zusammen, so bemerkt man bei vorsichtigem Zufließen des Aethers, dass sich derselbe an der Einlaufstelle trüb dunkelbraun und weiterhin trüb hellbraun färbt, ohne dass eine Gasentwicklung hierbei zu constatiren wäre. Nur wenn die Zuthellung des Aethers zu rasch erfolgt oder wenn er vorher ungenügend gekühlt war, tritt ein Zerfall des augenscheinlich entstandenen Reactionsproductes unter Sauerstoffabgabe ein. Kühlt man aber auch noch die Ammoniakflüssigkeit auf  $0^{\circ}$  ab und sorgt man beim Zufließenlassen durch Umschütteln für eine rasche Vertheilung der Ueberchromsäure, so kann man die ganze Menge der ätherischen Ueberchromsäurelösung ohne sichtbare Zersetzung mit ca. 50 ccm concentrirtem Ammoniak vereinigen. Bei weiterem Stehen in der Kälte wird der Aether schliesslich farblos und hat sich alsdann der wässrige Theil der Flüssigkeit tief braun gefärbt. Nach einiger Zeit nimmt diese eine hellere Farbe an und scheidet dabei eine geringe Menge eines grünbraunen amorphen Niederschlages ab, der sich innerhalb von ca. 24 Stunden noch um einiges vermehrt. Der überstehende Aether kann nun abgegossen und die wässrige Flüssigkeit von dem pulverförmigen Körper mit der Saugpumpe abgesaugt werden. Der Filtrückstand wird darauf mit 10-procentigem Ammoniak in ein Kölbchen gespült, durch gelindes Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$  zur Lösung gebracht und zur völligen Reinigung filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrates sieht man alsbald feine, hellbraune Nadelchen sich abscheiden, die sich beim längeren Belassen in der Flüssigkeit zu bis  $\frac{1}{2}$  cm langen, dann dunkelbraunen Nadeln ausbilden. Nach 24-stündigem Verweilen in der Mutterlauge ist die Krystallisation in der Hauptsache beendet und können die Krystalle auf einem Filter gesammelt werden. Durch Nachwaschen mit absolutem Alkohol und Aether wird die Verbindung völlig rein und ist nach einstündigem Trocknen im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre zur Analyse geeignet. Die Ausbeute aus  $\frac{1}{2}$  L angewandtem Aether beträgt 0.5—1 g reiner Substanz. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung völlig einheitlich. Sie stellt sich als in langen, braunen, doppelbrechenden Prismen krystallisirt, mit schwachem Pleochroismus aus Braun in Hellbraun und rechtwinkliger Auslöschung ausgestattet dar. Das Krystallsystem liess sich wegen der sehr dünnen Ausbildung nicht sicher feststellen, scheint aber quadratisch zu sein. Es muss noch erwähnt werden, dass die Krystalle bei sehr raschem Abkühlen der heissen Lösung auch noch tafelförmig, mit rechtwinkligen Umrissen versehen, auftreten können. Die Analyse der so aussehenden Krystalle hat die Identität derselben mit den prismatisch ausgebildeten bestätigt, wie die durch + hervorgehobenen Werthe beweisen.

Die Analyse ergab in den meisten Punkten gut stimmende Werthe für die Formel:  $(\text{CrO}_4) \cdot 3\text{NH}_3$ .

	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	31.1	30.6, 30.5, 31.7 +, 32.3 +
N	25.2	28.1, 28.3, 26.1, 27.4 +, 26.6 +
NH <sub>3</sub>	30.5	29.6, 31.0 +, 29.4 +
H	5.4	5.9, 5.85 +

Zur Chrombestimmung wurde die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die überschüssige Säure abgedampft und der Rückstand geglüht. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas gemessen. Trotzdem die Verbrennung so vorsichtig als möglich geleitet wurde, waren doch Explosionen der Substanz im Rohre unvermeidlich. Auf solche allein sind die zum Theil grossen Fehler im Stickstoff zurückzuführen, indem ein Theil des freigewordenen Wasserstoffs das Kupferoxyd unverbrannt passiren konnte. Das Ammoniak ist durch Destillation mit verdünnter Natronlauge in  $\frac{1}{10}$  Normal-Schwefelsäure übergetrieben und die überschüssige Säure zurücktitrirt worden.

Um die in dem neuen Körper vorliegende Oxydationsstufe zu erkennen, habe ich sowohl das aus verdünnter Jodwasserstoffsäure ausgeschiedene Jod bestimmt, als auch den durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Sauerstoff volumetrisch gemessen. Letzterer Weg hat sich bei einer später zu beschreibenden Verbindung als sehr brauchbar erwiesen, bei diesem Körper jedoch zu geringe und schwankende Werthe ergeben. Dagegen liefert hier die Titration gut übereinstimmende Zahlen. Es ergab sich ein Sauerstoffverlust von 1) 23.7 pCt., 2) 23.9 pCt., 3) 23.8 pCt., 4) 24.0 pCt., 5) 23.9 pCt., 6) 23.7 pCt. und 7) 23.7 pCt.

Aus der Abgabe von 5 Sauerstoffäquivalenten auf ein Chrom berechnen sich 23.9 pCt. — Der Umschlag der titrirten Lösung aus Braun in das Violet des entstehenden Chromisalzes ist auch ohne Stärkelösung scharf zu erkennen. Um die eventuelle Zersetzung des Jodkaliums durch den Sauerstoff der Luft und durch den Einfluss des Lichtes zu verhindern, ist bei den 2 letzten Analysen ein continuirlicher Kohlensäurestrom in die Flüssigkeit sowohl während der Titration selbst als nachher im Dunkeln eingeleitet worden. Selbst nach mehreren Stunden konnte jedoch keine erneute Jodausscheidung constatirt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die neue Verbindung in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe löslich, ebenso in Wasser, hierin jedoch anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung. In allen anderen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Beim trocknen Erhitzen verpufft er schon bei sehr niedriger Temperatur mit starker Feuererscheinung unter Verstieben sehr voluminöser Chromoxydflocken. Gegen starke Säuren jeder Concentration wie gegen fixe Alkalien ist er gleich unbeständig; in beiden Fällen wird Sauerstoff frei gemacht.

Nur von schwachen Säuren wie Essigsäure werden die Krystalle äusserlich unverändert gelassen. Beim Behandeln mit allen zersetzenden Säuren tritt Reduction des Chroms zu Chromisalz ein. Mit Alkalien entsteht ein Chromat.

Ueberschichtet man ca. 1 Decigramm der Substanz mit alkoholfreiem Aether, fügt hierauf wenige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze sofort kräftig durcheinander, so färbt sich unter Entweichen von Sauerstoff der überstehende Aether mit der bekannten indigblauen Farbe der Ueberchromsäure.

Anfänglich schien der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt der Substanz darauf hinzudeuten, dass darin ein Stickstoffatom auf 2 Chrom mehr vorhanden sei und dass dieses in anderer Form als im Ammoniak anwesend sei. Aehnlich wie man für die noch wenig erforschte Osmiamsäure eine Osmiumstickstoffbindung annimmt, konnte hier vielleicht eine Imidogruppe die Bindung zwischen 2 Chromatomen übernommen haben. War dies der Fall, so hätte sich jedoch die Ausnahmestellung des einen Stickstoffatoms noch in anderer Weise als durch die Analyse zu erkennen geben müssen, wofür ich jedoch keine Anhaltspunkte finden konnte. So versuchte ich den Wasserstoff des vermuthlichen Imidorestes bei der Entstehung des Körpers durch eine Phenyl- resp. Methyl-Gruppe zu ersetzen, indem ich einmal Anilin, das andere Mal Monomethylamin zu dem concentrirten, wässrigen Ammoniak hinzugab, in der Erwartung, dass bei der Bildung der Imidogruppe zunächst die substituirten Ammoniake zum Aufbau des Moleküls verwendet würden. Beide Male entstanden jedoch nur die langen braunen Prismen oder die ebenso gefärbten Plättchen, deren Analyse, wie an den markirten Zahlen oben gezeigt wurde, auf den schon früher erhaltenen Körper stimmt. Wie dann auch die Analyse bestätigte, ist daraus zu schliessen, dass in der neuen Chromverbindung keine Imidogruppe anzunehmen ist, dass sämmtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak vorhanden ist, und dass allen Ammoniakmolekülen die gleiche Rolle zukommt.

Um diese nun noch eingehender zu erforschen, versuchte ich einmal das flüchtige Alkali in der fertigen Substanz durch fixes Alkali zu verdrängen. Selbst in der Kälte tritt jedoch dabei gänzlicher Zerfall der Substanz ein; und wendet man bei der Darstellung derselben concentrirtes Kalium- oder Natrium-Hydroxyd an Stelle von concentrirtem Ammoniak oder ein Gemenge von beiden an, so hat man schliesslich stets nur ein Alkalichromat in den Händen. Das Ammoniak kann sich also in der vorliegenden Verbindung nicht durch fixes Alkali vertreten lassen.

Obwohl sich nun bei der Behandlung der beschriebenen Verbindung mit zersetzenden Säuren das Ausgangsproduct, die blaue

Ueberschmure wieder erhalten lässt, so schien es doch von vornherein nicht, als wenn ihr die blaue in Aether lösliche Verbindung noch zu Grunde läge. Denn käme dieser im Aether gelöst die Formel  $\text{Cr O}_4$  zu, so liesse sich nicht einsehen, weshalb die intensiv blaue Farbe ihrer Moleküle beim Hinzutritt farbloser Krystallammoniakmolekeln in die schwach gefärbte, braune Verbindung übergehen sollte.

Es schien vielmehr, als wenn das Ammoniak bei der Darstellung des Körpers  $(\text{Cr O}_4) 3 \text{NH}_3$  eine reducirende Wirkung auf die Ueberschmure ausgeübt hätte, wie dies ähnlich mit Ammoniak und Uebermangansäure geschieht, indem das flüchtige Alkali diese zum Dioxyd reducirt und sich selbst zu Stickstoff oxydirt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hat sich dann auch das Vorhandensein einer noch höheren Sauerstoffverbindung des Chroms, als sich in dem Körper  $(\text{Cr O}_4) 3 \text{NH}_3$  repräsentirt, bestätigt.

Da sich das Ammoniak derartig reactionsfähig gegen die ätherische Ueberschmurelösung verhielt, versuchte ich des Weiteren mit verschiedenen, reinen, substituirten Ammoniaken auf dieselbe einzuwirken. So gab ich in getrennten Portionen einmal reines Anilin, dann Chinolin und Pyridin zu der ätherischen Flüssigkeit hinzu. Aber sowohl Anilin als Chinolin erlitten nach kurzer Zeit eine tiefgehende Zersetzung, indem Chromsäure gebildet und braune, undefinirbare Harze abgeschieden wurden. Nur die mit Pyridin versetzte Lösung zeigte etwas grössere Beständigkeit, wurde jedoch nach ca. 12 Stunden ebenfalls zersetzt. Es mag hieran der hohe Wassergehalt des Aethers theilweise die Schuld tragen. Doch lässt sich ihm das Wasser durch Trocknen mit Chlorcalcium nicht in der gewünschten Weise entziehen, ohne dass vor Beendigung bereits vollständige Zersetzung der Ueberschmure eingetreten ist. Da das freiwillige Verdunsten des Aethers an der Luft zu viel Zeit beansprucht und dabei die blaue Substanz zerfällt, wurde er durch einen kräftigen künstlichen Luftzug abgeblasen. Derselbe wurde in der Weise erzeugt, dass mittels einer rasch rotirenden Turbine ein schiffsschraubenförmig gebogenes Kartenblatt in Bewegung gesetzt wurde. Auf diese Weise konnte  $\frac{1}{2}$  L Aether in ca. 15 Minuten völlig verdunstet werden. Diese Art der Entfernung des Aethers bietet hier den grossen Vortheil, dass tiefe, für die Erhaltung der Substanz günstige Kältegrade hervorgerufen werden können. Giesst man ca.  $\frac{1}{2}$  L der durch Fließpapier filtrirten und so von allem äusserlich anhaftenden Wasser befreiten ätherischen Ueberschmurelösung in eine flache Schaaale, giebt ca. 3 g reines Pyridin zu und verflüchtigt nun den Aether auf die beschriebene Weise, so hinterbleibt schliesslich nur noch eine blaue, in der Hauptsache aus Eis bestehende Masse, die schliesslich, nachdem aller Aether verdampft ist, schmilzt und dabei eine reichliche

Menge von blauen Schüppchen hinterlässt. Dieselben wurden sofort auf einen porösen Thonteller gestrichen, um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien. Doch eignen sich die auf diesem Wege abgetrennten Krystalle wegen allzu grosser Unreinheit noch nicht zur Analyse. Man erhält die Substanz erst völlig rein und, was für ihre Haltbarkeit von Wichtigkeit ist, nahezu wasserfrei, wenn man eine Spur des gewonnenen Productes in die gesättigte, mit Pyridin versetzte Ueberschwefelsäurelösung einimpft. Nach wenigen Minuten bereits beginnt die Ausscheidung der im Aether nicht zu leicht löslichen Substanz, indem blaue, farnkrautartige Gebilde an den Wänden der Schale anschliessen. Nach ca. 10 Minuten ist die Krystallisation in der Hauptsache vollendet, und kann der überschüssige Aether weggegossen werden.

Nach dem Trocknen der gesammelten Krystalle im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stellen sich diese als dünne, dunkelblaue, glänzende Plättchen von rhombischen Umrissen dar. Die Krystallform war indessen nicht mit Sicherheit zu erkennen, doch schien sie asymmetrisch zu sein. Unter dem Mikroskop zeigen dünne Tafeln eine prachtvoll indigblaue Durchsicht. Sie erwiesen sich als doppelbrechend. Die Polarisationsfarben wechseln aus tief Indigblau in Hyacinthrot. Nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum schien die Substanz zur Analyse geeignet. Dieselbe ergab folgende Werthe für

$\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{C}, \text{H}, \text{N}$ .

	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	24.5	24.3, 24.2, 24.3*, 24.3*
N	6.6	8.2, 7.7, 7.2.
C	28.3	30.1, 29.5,
H	2.83	3.53, 3.12.

Die recht beträchtlichen Abweichungen von den berechneten Werthen im Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind theils auf der Substanz noch anhaftendes Pyridin, theils auf die bei dem letzt beschriebenen Körper angegebenen, hier noch stärker hervortretenden Schwierigkeiten zurückzuführen. Ein Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether war der Zersetzlichkeit wegen unthunlich. Die Analysen wurden in der Hauptsache in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Da die Substanz nach der Zersetzung mit Salpetersäure nach dem Eindampfen verpufft, wurde bei den mit \* versehenen Bestimmungen das Chrom mit Ammoniak gefällt. Die Verbrennung sowie die Stickstoffbestimmung bereiten wegen der grossen Explosivität der Verbindung erhebliche Schwierigkeiten. Doch wurden dieselben durch Wahl sehr weiter Verbrennungsrohre und Mischen der Substanz mit einer grossen Menge von Bleichromat oder Kupferoxyd soweit als möglich überwunden. Zur Titration eignet sich der

blaue Körper seiner Wasserunlöslichkeit wegen nicht. Es nimmt eine solche immer mehrere Stunden in Anspruch. Die dabei gewonnenen Resultate waren unbefriedigend. Vielleicht geht ein Theil des austretenden Sauerstoffs zur Oxydation des Pyridinringes verloren. Doch bietet sich hier zur directen Sauerstoffbestimmung in der volumetrischen Methode ein einwandfreier Weg dar. Dazu wurde sowohl der durch verdünnte Schwefelsäure, als durch concentrirte Kalilauge aus der Verbindung freigemachte Sauerstoff gemessen. Eine abgewogene Menge Substanz wird in ein trocknes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht. Der zum Verschluss desselben dienende Stopfen besitzt 3 Bohrungen. Durch die eine führt eine Röhre, welche mit dem Kohlensäureentwickler in Verbindung steht, bis fast auf den Boden des Gefäßes; durch die zweite ein kleiner mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge gefüllter Tropftrichter und durch die dritte das Ableitungsrohr nach dem Azotometer. Nachdem alle Luft durch Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt ist, wird der Gasstrom unterbrochen und die Zersetzungsflüssigkeit zugelassen. Der Zerfall der Substanz beginnt alsbald und wird durch gelindes Erwärmen noch beschleunigt. Das frei gewordene Gas wird nun durch Kohlendioxyd in's Azotometer übergetrieben und dort über concentrirter Kalilauge aufgefangen. Das Volumen des so gewonnenen Gases wurde nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur abgelesen, darauf frisch bereitete alkalische Pyrogallollösung durch den Hahn zufließen lassen, bis aller Sauerstoff absorhirt war und nach 3 Stunden wieder abgelesen. Nur die Zahl der absorbirten Cubikcentimeter wurde in Rechnung gezogen. Danach sind 1) 22.8 pCt. und 2) 22.7 pCt. Sauerstoff aus der Verbindung abgeschieden worden. Für 6 Sauerstoffäquivalente auf 1 Chrom berechnen sich aus der aufgestellten Formel 22.6 pCt. Das Chrom geht hierbei in Chromisalz über.

Bei der Zersetzung mittels concentrirter Kalilauge wurden 11.9 pCt. Sauerstoff beobachtet und 11.3 pCt. berechnet. Daraus geht hervor, dass durch Alkali bloss 3 Sauerstoffäquivalente von der Substanz abgegeben werden. Die Endproducte der Zersetzung sind hierbei Chromat und, wie am Geruche erkennbar, Pyridin.

In ganz trockenem Zustande ist die Ueberchromsäurepyridinverbindung wochenlang beständig, in etwas feuchtem Zustande tritt allmählicher Zerfall zu Chromsäure und einem braunen Harz ein. Trocken erhitzt erfolgt oft noch weit unter Wasserbadtemperatur eine von blendend weisser Lichterscheinung begleitete Explosion. Dabei wird Chromoxyd in leichten, voluminösen Flocken weit umhergeschleudert. Bisweilen bedarf es gar keiner Wärmezufuhr, um die plötzliche Zersetzung des Salzes einzuleiten. An einem heissen Sommertage kann dieselbe schon von selbst erfolgen. Man thut deshalb gut, den Exsiccator mit der Substanz stets in Eis zu stellen und

beim Wägen und Operiren mit derselben mit Schutzbrille zu arbeiten. Um die Gewalt der Explosion zu illustriren, will ich anführen, dass ca. 1 g des Salzes in einem Wägeschälchen im Exsiccator explodirte, wobei eine darin befindliche Krystallschale völlig zertrümmert wurde. Der fest aufsitzende Deckel wurde mit heftigem Knall abgehoben und durch das geschossartig wirkende Wägeschälchen ein thalergrosses Stück aus dem starken Glase herauageschlagen. Auch beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirtem Alkali sind schon kleine Explosionen ausgelöst worden.

Wie schon weiter oben mitgetheilt, ist das neue Salz gänzlich unlöslich in Wasser, löslich aber in fast allen neutralen organischen Lösungsmitteln mit prächtig indigblauer Farbe. In wasserhaltigen Solventien tritt sehr bald Zersetzung ein, in wasserfreien ist es längere Zeit beständig. Gegen Permanganat in saurer Lösung ist der Körper ziemlich lange beständig, nur ganz allmählich erfolgt Zerfall unter Sauerstoffentwicklung. In diesem, wie in dem durch verdünnte Schwefelsäure abgespaltenen Sauerstoff liess sich mit Jodkaliumstärke- und Bleiacetatpapier kein Ozon nachweisen.

Die Ueberchromsäure oder deren Anhydrid ist noch zersetzlicher, als das Manganheptoxyd und scheint im freien Zustande überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Während sich dieses durch Eintragen von Kaliumpermanganat in höchst concentrirte, stark abgekühlte Schwefelsäure in Form von violetten Tröpfchen abscheiden lässt, wird das Pyridinsalz der Ueberchromsäure dabei unter Flammerscheinung zersetzt.

Die Löslichkeit der neuen Verbindung in Benzol ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode. Die Substanz war dazu vorher 6 Stunden im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali getrocknet worden, um sicher alle Feuchtigkeit zu entfernen. Das Benzol wurde zur Reinigung viermal umkrystallisirt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Lösmitel	angew. Substanz	Depression
29.59 g Benzol	$x_1 = 0.859$	0.066°

Gefundenes Molekulargew.  $x_1 = 220$ .

An weiteren Bestimmungen mit fortschreitender Concentration wurde ich hier durch die Explosion der Substanz verhindert. Eine zweite Bestimmung mit neuem Material ergab folgende Werthe:

Lösmitel	angew. Substanz	Depression
31.14 g Benzol	$x_1 0.0740$	0.550
	$x_2 0.1334$	0.103
	$x_3 0.2042$	0.138

Gefundenes Molekulargew.  $x_1 = 216$ ;  $x_2 = 208$ ;  
für  $\text{CrO}_5\text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  berechnetes Molekulargew. = 212.

Bei der dritten Zugabe von Substanz erfolgte die völlige Lösung der Krystalle nicht mehr.

Aus den oben gewonnenen Zahlen geht hervor, dass der Ueberchromsäurepyridinverbindung in benzolischer Lösung das einfache Molekül der Analyse zukommt.

Nachdem sich die Pyridinverbindung in so einfacher Weise hatte darstellen lassen, war die berechtigte Hoffnung vorhanden, dass auch noch andere Verbindungen dieser Art existenzfähig seien. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es, mit Anilin in folgender Weise einen schön krystallisirenden Körper abzuscheiden.

Versetzt man  $\frac{1}{2}$  L der wie früher dargestellten Ueberchromsäurelösung mit ca. 5 g reinem Anilin, so kann man einen augenblicklichen Umschlag der indigblauen Färbung mehr in's Violette hinüber beobachten. Es scheidet sich aber dabei zunächst noch keine krystallisirte Verbindung ab und auch, wenn man den Aether rasch verdunstet, wie es beim Pyridin geschehen ist, hinterbleibt schliesslich nichts als eine braune, undefinirbare Schmiere.

Fügt man aber zu der violetten, ätherischen Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen gut gekühlten Ligroins hinzu, so beginnt sich sehr bald an dem Rande des Gefässes eine Krystallisation zu entwickeln. Im Verlauf von 10 Minuten ist die Krystallbildung bis auf den Boden des Gefässes fortgeschritten, und man erblickt nach dem Abgiessen der Flüssigkeit ein Netzwerk nadelförmiger, oft büschelförmig vereinter Kryställchen. Dieselben werden auf porösem Thon kurz getrocknet und sofort im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali aufbewahrt. Es ist anzurathen, den Exsiccator stets mit Eis zu umgeben, da die neue Verbindung weit heftiger, als die Pyridinverbindung explodirt. Nach ca. 4 Stunden schien das Salz genügend getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als völlig rein. In Folge ihres grösseren Durchmessers erschienen sie schwarz und undurchsichtig, nur an den Kanten schwach violet durchscheinend. Da das Salz kleinen Kaliumpermanganat-Krystallen täuschend ähnlich sieht, so scheint es dem rhombischen Krystallsystem anzugehören.

Von den bisher beschriebenen Körpern bietet die Analyse des letzten die meisten Schwierigkeiten dar; die gewonnenen Zahlen zeigen deshalb nur annähernd übereinstimmende Werthe mit der Formel:



Analyse:	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	23.0	22.6, 23.3, 23.2,
N	6.2	9.4, 7.2, 7.1,
C	31.9	36.4, 36.0,
H	3.54	4.24, 4.1.

Trotz aller erdenklichen Vorsicht liessen sich die Fehler im Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit den gewöhnlichen Mitteln nicht weiter herabdrücken. Die Ursache so grosser Differenzen scheint jedoch nur, trotzdem eine frisch reducirte, gut sitzende 15 cm lange Kupferspirale vorgelegt war, von der ungenügenden Reduction entstandener Stickoxyde herzuführen. Um eine genügend lange Kupferspirale und auch eine hinreichende Schicht Kupferoxyd anwenden zu können, musste der Ofen um ca. 30 cm verlängert werden. Erst auf diesem Wege erhielt ich befriedigendere Werthe. Die Chrombestimmung wird hier am einfachsten in der Weise vorgenommen, dass das Salz im Tiegel mit nur wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet und der freiwilligen Zersetzung überlassen wird. Will man den Zerfall durch Zusatz von Salpetersäure oder durch Erwärmen beschleunigen, so erfolgt unfehlbar eine kleine Explosion, sei es der Substanz selbst oder des gebildeten Anilinitrates.

Nach 1—2 Tagen ist das Salz gewöhnlich zersetzt. Man entfernt das Wasser durch Abdampfen und glüht den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Während die explosive Eigenschaft des Pyridinsalzes jedenfalls in der Hauptsache nur auf dem plötzlichen Freiwerden von Sauerstoff beruht, ist beim Anilinsalz der leicht abzusplittende Stickstoff und Wasserstoff der Amidogruppe zum Theil mit Ursache davon. Eine kleine Messerspitze des trocknen Salzes im Reagenrohr erhitzt, genügt bisweilen, um einen pistolenschussartigen Knall hervorzurufen. Bereits nach einem Tage sind jedoch die explosiven Eigenschaften fast ganz verschwunden und ist stiller Zerfall der Substanz eingetreten. Es hinterbleibt dabei ein schwarzes Pulver, während dem Geruch nach Benzol frei geworden ist.

Der Körper löst sich in Aether ungefähr mit derselben Menge wie das Pyridinsalz. Dagegen ist er fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Wasser vermag ihn nicht aufzulösen. Es wirkt sogar rasch zersetzend auf die Krystalle ein. Verdünnte Säuren und Alkalien, einschliesslich Ammoniak, entwickeln Sauerstoff, concentrirte ebenfalls, jedoch unter Explosion. Aus diesem Grunde unterblieb hier die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs.

Sowohl aus der Analyse als aus dem Verhalten gegen fixe Alkalien zu schliessen, ist die eingangs dieser Arbeit beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$  als ein bisher unbekanntes Tetroxyd des Chroms aufzufassen, welches sich mit 3 Molekülen Ammoniak nach Art von Metallammoniaken zu einem krystallisirten Complex vereinigt hat.

In den zuletzt mitgetheilten Verbindungen hingegen sind Salze der Ueberchromsäure zu erblicken, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $\text{CrO}_4 \text{R}'$  entspricht. Ebenso wie das Chromsäure-

anhydrid zur Hydratbildung nicht befähigt ist, dürfte auch der hypothetischen Ueberchromsäure  $\text{CrO}_4 \cdot \text{OH}$  diese Fähigkeit fehlen; ihr kommt in der ätherischen Lösung sehr wahrscheinlich die Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu.

Die Untersuchung über die bisher beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir das Recht des weiteren Studiums in jeder Richtung vor und werde zum Vergleich mit dem Chromtetroxyd auch das Ueberosmiumsäureanhydrid und das Uran-tetroxyd in den Kreis meiner Versuche hineinziehen.

395. E. Maass und R. Wolfenstein:

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. Juli von Hrn. Wolfenstein.)

Die bisherigen Versuche<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidinringes zu Aminoaldehyden in allen den Fällen stattfindet, wo die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen steht, wie beim Piperidin und beim  $\beta$ -Pipicolin, oder zwischen einer Methylen-Gruppe und einer substituirten Methylen-Gruppe, wie bei dem  $\alpha$ -Pipicolin, dem Conin und dem Copellidin. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Regel festzustellen, wurde die Reaction auch auf die Chinolinreihe übertragen und zwar auf das Tetrahydrochinolin und das Tetrahydroisochinolin.

Nur die letztere Base entspricht in ihrer Constitution völlig den obigen Verhältnissen, wie sie bei den Piperidinbasen vorliegen, während das Tetrahydrochinolin nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylen-Gruppe enthält und überhaupt eher als ein substituirtes Anilin aufzufassen ist.

In der That liess sich das Tetrahydrochinolin trotz der verschiedensten Versuche durch Wasserstoffsperoxyd nicht aufspalten, während das Tetrahydroisochinolin den erwarteten Amino-Aldehyd lieferte.

50 g Tetrahydroisochinolin — nach Bamberger & Dieckmann's<sup>2)</sup> Angaben rein dargestellt — wurden im molekularen Verhältniss mit einem Liter  $1\frac{1}{2}$ -procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt und zur Lösung der Base 500 g Aceton hinzugefügt. Nach beendigter Oxy-

<sup>1)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.

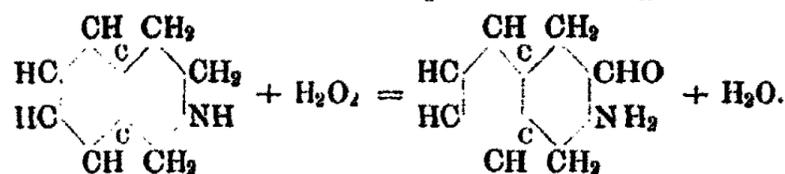
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1205.

dation (ca. 8 Tage) wurde zunächst das Aceton abdestillirt, die Base dann mit Aether extrahirt, getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. So konnte man in der höchst siedenden Fraction — 160 bis 170° bei 18 mm Druck — den gebildeten Amino-Aldehyd rein erhalten. In den niedriger siedenden Fractionen, wo der Aldehyd noch mit unverändertem Tetrahydroisochinolin verunreinigt vorlag, wurde die Reindarstellung des Aldehyds so bewirkt, dass das Basengemenge in Aether aufgenommen wurde und die ätherische Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, wodurch das Dithiocarbamat des Tetrahydroisochinolins ausfiel, während der Amino-Aldehyd unverändert in das Filtrat gieng und daraus wieder gewonnen werden konnte <sup>1)</sup>).

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO$ .

Procente: C 72.5, H 7.4, N 9.4.  
Gef. » » 72.0, 72.3, » 7.8, 7.9, » 9.45.

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:



Der so erhaltene Aminomethylphenylacetaldehyd bildet im reinsten Zustand weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 76—77°; er zeigt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zur Polymerisation und verharzt, was die Verarbeitung desselben ungemein erschwerte. Auch siedet der Aldehyd selbst bei der Destillation im Vacuum in Folge der fortwährenden Polymerisation nicht constant.

Von den Salzen des Aminomethylphenylacetaldehyds war nur das Pikrat gut krystallisirt zu erhalten. Schmelzpunkt 139°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ .

Procente: C 47.62, H 3.70.  
Gef. » » 47.90, » 3.51.

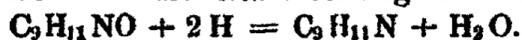
Der Aldehyd äussert ein starkes Reductionsvermögen gegen Kupfer-, Silber- und Gold-Salze.

Die nahe Beziehung des Aldehyds zum Tetrahydroisochinolin zeigt sich darin, dass derselbe durch mehrstündiges Erwärmen mit Zinn und Salzsäure quantitativ in diese Base zurückverwandelt wird. Das so erhaltene salzsaure Tetrahydroisochinolin gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N \cdot HCl$ .

Procente: Cl 20.9,  
Gef. » » 21.0.

Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Formel darstellen:



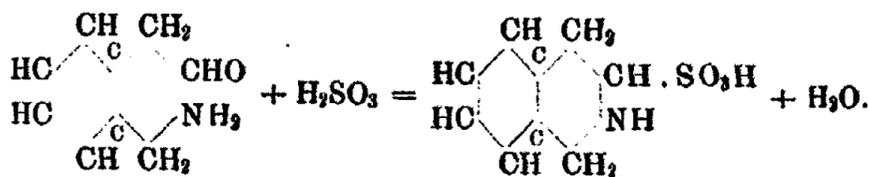
<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amino-Aldehyde folgt eine spätere Mittheilung.

Ebenso leicht, wie man durch Reduction des Aminomethylphenylacetaldehyds zu einem Ringschluss gelangt, lässt sich durch Einwirkung von Natriumbisulfit ein solcher erzielen. Versetzt man den Amino-Aldehyd mit molekularen Mengen Natriumbisulfit-Lösung und fügt Salzsäure hinzu, so tritt eine ölige Fällung ein, die allmählich erstarrt. Zur Analyse wurde die so erhaltene Verbindung aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 185—186°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}NSO_3$ .

Procente: C 50.7, H 5.16, S 15.0.  
Gef. » » 50.7, » 5.20, » 15.0.

Diese Verbindung charakterisiert sich durch ihre saure Reaction und Bildung der verschiedensten Salze als eine Säure. Schweflige Säure war aber nicht die Spur mehr vorhanden, denn die Verbindung war nicht im Stande, die geringste Menge Jodstärke-Lösung zum Entfärben zu bringen. Der Stickstoff liess sich durch die Bildung einer Nitroverbindung als secundär nachweisen. Aus diesen That-sachen ergibt sich folgender Reactionsverlauf:



Es liegt also hier die Sulfosäure des Tetrahydroisochinolins vor, und es ist überhaupt die Darstellung der Sulfosäuren von hydrierten Pyridin- und Isochinolin-Basen nur auf diesem Wege möglich.

Als primäre Base musste sich der Amino-Aldehyd nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliren lassen, was er auch leicht that. Schmelzpunkt 106—108°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}NO \cdot \text{CO}C_6H_5$ .

Procente: C 75.1, H 5.9.  
Gef. » » 75.4, » 5.6.

Auch diese Benzoylverbindung zeigt gegen Fehling'sche Lösung reducirende Wirkungen. Es wurde weiterhin versucht, diesen so erhaltenen Benzoylaminomethylphenylacetaldehyd durch Kaliumpermanganat zur Säure zu oxydiren. Bamberger<sup>1)</sup> hat nämlich durch Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolins mit Kaliumpermanganat die *o*-Benzoylamidoäthylbenzoesäure erhalten:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1206.

Wir hatten nun in der ursprünglichen Annahme, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an derselben Stelle vor sich ginge, wie bei der obigen Bamberger'schen Oxydation, erwartet, durch weitere Oxydation des Benzylaminomethylphenylacetaldehyds ebenfalls zu der Bamberger'schen Säure zu kommen; das war aber nicht der Fall. Bei wiederholten Versuchen spaltete sich stets nur Benzoesäure ab, die gewünschte Säure war nicht zu erhalten. Um diesen ungewöhnlichen Reactionsverlauf zu erklären, haben wir vorläufig angenommen, dass die Aufspaltung des Tetrahydroisochinolinringes durch Wasserstoffsuperoxyd an einer anderen Stelle wie bei Bamberger's Versuchen sich vollzieht, und wir haben aus diesem Grunde dem Aminomethylphenylacetaldehyd die in vorstehender Untersuchung angegebene Formel beigelegt. Weitere Versuche hierüber sind noch im Gange.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule, Berlin.

### 396. H. Ley: Ueber die hydrolytische Dissociation.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Durch mehrere Publicationen verwandten Inhalts, besonders durch die Arbeiten von Long<sup>1)</sup>, sehe ich mich veranlasst, im Folgenden einen ganz vorläufigen Bericht eines Theils meiner Versuche über Hydrolyse<sup>2)</sup> zu geben, um den Plan meiner schon vor länger als Jahresfrist begonnenen Untersuchung über diesen Gegenstand anzudeuten.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt die Erscheinung der Hydrolyse gewisser Salze auf eine Wirkung des Wassers als Elektrolyt zurück, indem die Ionen des Wassers  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  mit den betreffenden Ionen des Salzes in Wechselwirkung treten und so eine Spaltung des Salzes in Säure und Basis bedingen. Je nach der Natur der Spaltstücke werden entweder H- oder OH-Ionen in grösserer Menge gebildet, die Reaction des Salzes wird entweder sauer oder alkalisch werden. Bei vielen Salzen geht die Wirkung der Ionen des Wassers nicht bis zur völligen Spaltung in Säure und Basis, sondern es bilden sich häufig Zwischenproducte, wie wir dieses bei  $\text{BiCl}_3$  oder  $\text{SbCl}_3$  direct beobachten können. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch bei anderen Salzen, welche die Erscheinung der Hydrolyse in merklichem Grade zeigen, z. B.  $\text{AlCl}_3$  derartige Salze,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 950 u. 1097 Ref.

wie  $\text{AlCl}_2(\text{OH})$  oder  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ , als nächste Producte der Hydrolyse auftreten.

Ausser der erwähnten, zuerst wohl von Ostwald entwickelten Ansicht über das Zustandekommen der Hydrolyse sind in dieses Gebiet fallende Erscheinungen noch in anderer Weise gedeutet worden. So führt z. B. Werner<sup>1)</sup> auf Grund seiner Ansichten über die Molekülverbindungen die saure Reaction der  $\text{CuCl}_2$ -Lösungen auf ein in der wässrigen Lösung befindliches Hydrat vom Charakter einer Säure zurück, welches elektrolytisch in die beiden Ionen  $\text{Cl} > \text{Cu} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$  und  $\text{H}^+$  dissociirt sein soll, eine Ansicht, welche natürlich auf andere, sauer reagirende Metallsalze übertragen werden kann. Ob diese Auffassung zur Erklärung der hydrolytischen Dissociation einen Vorzug gegenüber der alten Theorie bietet, wird erst durch eingehende Untersuchungen zu beweisen sein.

Mit der Absicht, unsere Kenntnisse über die Natur mancher Salze in wässriger Lösung zu erweitern und jene beiden für den Vorgang aufgestellten Theorien zu prüfen, habe ich begonnen, die Hydrolyse anorganischer Salze zu untersuchen und bei der Messung in erster Linie stark verdünnte Lösungen berücksichtigt, einmal, weil der Process hier besonders hervortritt, dann, um die Hydrolyse mit anderen, besonders in verdünnten Lösungen beobachteten Erscheinungen vergleichen zu können.

Zur Messung der Hydrolyse wurde die invertirende Wirkung der durch den Process abgespaltenen H-Ionen auf Rohrzucker benutzt, doch soll in einigen Fällen noch eine andere Methode in Anwendung kommen, um so beide von einander unabhängig gewonnenen Zahlen vergleichen zu können.

Wegen der geringfügigen Anzahl der H-Ionen, welche in allen Fällen zu messen waren, wurde die Inversion des Rohrzuckers bei höherer Temperatur, bei  $100^\circ$ , vorgenommen, und zwar im Wesentlichen nach der von Trevor<sup>2)</sup> für diese Temperatur ausgearbeiteten Methode. Aus der Inversionsconstante  $k$  ergibt sich die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Säure in Procenten  $p$  ausgedrückt:

$$p = \frac{k \cdot 100 \cdot v}{17.92},$$

wo  $v$  die Anzahl von Litern angiebt, in welchen 1 Gramm-Aequivalent des Salzes gelöst ist. 17.92 ist der Werth  $k \cdot v$  für verdünnte Salzsäure, d. i. für H-Ionen von der Verdünnung  $v$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 9, 408.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 321.

Bei Aluminiumchlorid wurden folgende Werthe erhalten:

v	k	p	v	k	p
32	0.0490	8.8	256	0.0201	28.7
64	0.0387	13.8	512	0.0146	41.8
128	0.0281	20.1			

Aus denselben ist ersichtlich, dass die Hydrolyse mit der Verdünnung stark zunimmt und bei der grössten untersuchten Verdünnung 512 einen beträchtlichen Grad aufweist.

Aluminiumsulfat lieferte bei entsprechenden Verdünnungen kleinere Constanten, z. B. bei

$$v = 128 : k = 0.0157,$$

$$v = 256 : k = 0.0122.$$

Aus den Zahlen scheint hervorzugehen, dass die Hydrolyse beim Sulfat eine geringere ist. Ganz das gleiche Verhältniss scheint zwischen dem Chlorid und Sulfat des Zinks zu bestehen, wofür auch andere Erscheinungen sprechen.

Von anderen bisher untersuchten Salzen erwähne ich noch Bleichlorid, welches mit der Zeit nicht unbeträchtlich steigende Werthe für k ergab. Der bei einer Verdünnung 100 nach 68' zuerst beobachtete k-Werth = 0.001 entspricht einer Hydrolyse von etwa 0.6 pCt.

Kupferchlorid, welches bei gleicher Verdünnung stärkere Hydrolyse aufweist, lieferte ebenfalls mit der Zeit stark zunehmende Werthe für k. Die Ursachen dieser Erscheinungen sollen noch genauer studirt werden.

Zinksulfat zeigt nach meinen Versuchen einen äusserst geringen Grad der Hydrolyse. Bei der Verdünnung 16 wurde als Constante 0.00028 erhalten, welcher einer Hydrolyse von 0.03 pCt. entspräche. (Wegen der Kleinheit der zu beobachtenden Drehungswinkel haftet diesen Zahlen allerdings schon eine ziemliche Unsicherheit an.) Die Lösung des Zinksulfats angewandter Concentration reagirt auf Lakmus (und zwar als empfindliche Lakmustinctur benutzt) schwach, aber dennoch deutlich erkennbar sauer. Trotz der geringen Mengen der im Zinksulfat enthaltenen, durch die Hydrolyse erzeugten H-Ionen erweist sich die Indicatorreaction als eine äusserst empfindliche.

Bei der Untersuchung von Quecksilberchlorid erwies sich die Inversionsmethode in der vorhin erwähnten Gestalt als nicht anwendbar in Folge der reducirenden Eigenschaften des Rohrzuckers. Zur Festsetzung eines möglichen oberen Grenzwertes der Hydrolyse beim Quecksilberchlorid gelangt man durch folgende Ueberlegung:

Nach den in der Literatur <sup>1)</sup> verbreiteten Angaben ist die Leitfähigkeit von Sublimatlösungen äusserst gering, und könnte man daran denken, dass die Lösung zum weitaus grössten Theile der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure ihre Leitfähigkeit verdanke. Ich habe nun die äquivalente Leitfähigkeit von  $\text{HgCl}_2$ -Lösungen bei der Verdünnung 16 beginnend und nach ganzen Potenzen von 2 aufsteigend ermittelt. Aus den so gefundenen Werthen berechnet sich jener obere Grenzwert folgendermassen: Unter der gemachten Annahme ist die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure bei ihrer grossen Verdünnung als vollständig dissociirt anzusehen,  $\lambda_\infty$  für  $\text{HCl}$  (bei  $25^\circ$ ) wurde zu 383 in Rechnung gebracht. Hieraus berechnet sich die Verdünnung  $V$  der Salzsäure, welche unter der genannten Annahme in der Sublimatlösung vorhanden ist, zu:  $\frac{\lambda_\infty}{s} = \frac{383}{s}$ ;  $s$  bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des  $\text{HgCl}_2$ .

Hat man für eine bestimmte Verdünnung  $v$  den Werth für  $s$  ermittelt, so ergibt sich aus beiden Daten der Procentgehalt der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu  $p = \frac{100 \cdot v}{V}$ .

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Sublimatlösungen geschah nach Kohlrausch's Methode unter Benutzung des für physikalisch-chemische Zwecke gebräuchlichen Widerstandsgefässes nach Arrhenius mit platinirten Elektroden<sup>2)</sup>. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

v	$\lambda$	V	p	v	$\lambda$	V	p
16	1.09	5616	0.29	128	3.99	12274	1.04
32	1.66	7370	0.43	256	6.32	15514	1.64
64	2.55	9628	0.66				

Es möge wiederholt werden, dass jene Zahlen für  $p$  sicher zu hoch sind, da sie unter der Annahme erhalten wurden, dass die eigene Leitfähigkeit des Quecksilberchlorids gegenüber derjenigen der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure zu vernachlässigen ist. Wohl aber sind jene Werthe zur Orientirung geeignet, indem aus ihnen hervorgeht, dass die Hydrolyse bei Sublimatlösungen eine nur geringfügige sein kann, bedeutend geringer z. B., als die des  $\text{KCN}$ , für welches Schields bei der Verdünnung 50 eine Hydrolyse von 2.3 pCt. ermittelte.

<sup>1)</sup> Z. B. in Dammer's Handbuch der anorg. Chemie.

<sup>2)</sup> Hierbei treten jedoch, anscheinend theilweise veranlasst durch die Wirkung des fein vertheilten Platins, störende Nebenwirkungen auf, weshalb die Bestimmungen auch mit blanken Elektroden wiederholt wurden. Die mit blanken Elektroden erhaltenen Zahlen sind durchweg etwas kleiner; hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Ich habe sodann begonnen, den Einfluss von Neutralsalzen auf die Hydrolyse zu studiren und den speciellen Fall des Aluminiumchlorids bei Gegenwart von Chlorkalium untersucht.

Auf Grund der Theorie lässt sich vorhersagen, dass durch die Vergrößerung der Concentration der Chlor-Ionen sowohl die elektrolitische Dissociation des Aluminiumchlorids als auch diejenige der durch die Hydrolyse abgespaltenen Salzsäure, d. h. die hydrolytische Dissociation zurückgehen muss. Letzteres lässt sich durch den Versuch direct nachweisen: Es wurde einerseits die Inversionsconstante einer  $\text{AlCl}_3$ -Lösung von der Verdünnung 256 ermittelt, andererseits diejenige einer Lösung derselben Concentration, welche aber noch einen Zusatz von Kaliumchlorid von der Verdünnung 12.8 erhalten hatte, sodass sich die äquivalenten Concentrationen von  $\text{AlCl}_3$  und Kaliumchlorids wie 1:20 verhielten.

Die Lösung von  $\text{AlCl}_3$  lieferte nun in annähernder Uebereinstimmung mit dem früheren Versuche  $k = 0.0185$ . Der Zusatz des Kaliumchlorids liess die Constante auf 0.0143 fallen.

Mit einem Zurückgang der Hydrolyse bei Salzlösungen scheinen noch andere Thatsachen in Beziehung zu stehen. So ist bekannt, dass eine Sublimatlösung durch Zusatz von Kochsalz neutral wird, was bis jetzt durch die Bildung eines Doppelsalzes erklärt wurde. Auch hier lässt sich der Vorgang ungezwungen als ein in Folge des Zusatzes von Neutralsalz bewirkter Zurückgang der Hydrolyse deuten, zumal hier der Betrag der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure, wie vorhin nachgewiesen, ein nur geringer sein kann. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wie ich fand, bei Bleilösungen. Eine Lösung von Bleichlorid verliert ihre gegen Lakmus deutlich saure Reaction, wenn sie mit Chlornatrium oder Chlorkalium versetzt wird. Allgemein scheint die saure Reaction von Metallsalzen durch Neutralsalze aufgehoben zu werden, wenn erstere wie Quecksilberchlorid oder Bleichlorid nur schwach hydrolytisch gespalten sind; hierüber sollen noch genauere Versuche und Rechnungen angestellt werden.

Ich werde die Untersuchung in den angedeuteten Richtungen fortsetzen, speciell auch den Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse ermitteln und die Resultate im Zusammenhange in der Zeitschrift für physikalische Chemie mittheilen.

397. E. Schulze: Ueber einen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimpflanzen von *Ricinus communis*.

(Eingegangen am 8. Oktober.)

Aus den Keimpflanzen von *Ricinus communis* liess sich ausser Glutamin<sup>1)</sup> eine in Wasser schwer lösliche und leicht krystallisirende Stickstoffverbindung abcheiden, die ich bis jetzt mit keinem schon bekannten Körper zu identificiren vermochte; ich will sie Ricidin nennen.

Zur Gewinnung des Ricidins behandelte ich die getrockneten und fein zerriebenen Keimpflanzen<sup>2)</sup> mit kochendem 95-procentigem Weingeist; der filtrirte Extract wurde der Destillation unterworfen, der Destillationsrückstand mit Wasser behandelt, die trübe Flüssigkeit zur Reinigung mit Gerbsäure und Bleiessig versetzt, nach der Filtration durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und schliesslich auf ein geringes Volumen eingedunstet. Binnen 12–24 Stunden schied sich das Ricidin in gelblich oder bräunlich gefärbten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden.

Die so erhaltene Substanz ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser; sie löst sich auch in kochendem verdünntem oder absolutem Alkohol. Aus der wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinen, farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 193°; die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Elementaranalyse eines mehrmals aus Wasser und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Präparates gab Zahlen, welche der Formel  $C_{19}H_{13}N_3O_3$  entsprechen<sup>3)</sup>.

Analyse: Ber. Procente: C 58.30, H 5.26, N 17.00.  
Gef. » » 58.20, 58.44, » 5.15, 5.31, » 17.11, 17.25.

Die Stickstoffbestimmungen, deren Resultate im Vorigen angeführt sind, wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt; eine nach Kjeldahl's Verfahren ausgeführte Bestimmung gab 16.8 pCt. Stickstoff. Die Prüfung auf Schwefel gab ein negatives Resultat.

Das Ricidin wird in wässriger Lösung weder durch Mercurinitrat und Mercurichlorid noch durch Silbernitrat gefällt; mit Phosphorwolframsäure giebt es nur unter Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag.

<sup>1)</sup> In Betreff des Vorkommens von Glutamin in den *Ricinus*-Keimpflanzen vgl. meine Mittheilung in diesen Berichten 29, S. 1882.

<sup>2)</sup> Bis jetzt habe ich nur etiolirte Keimpflanzen für obigen Zweck verwendet.

<sup>3)</sup> Hr. Dr. E. Winterstein hatte die Gefälligkeit, die Elementaranalyse auszuführen.

Gegen Säuren scheint es sehr widerstandsfähig zu sein; als ich eine kleine Menge davon mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von wenig Wasser 15 Minuten lang kochte und die Lösung sodann eindunstete, hinterblieb eine schwer lösliche Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser keine Salzsäure einschloss und nach ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkt unverändertes Ricidin war.

Wenn man Ricidin kurze Zeit mit concentrirter Salpetersäure erhitzt und die mit Wasser verdünnte Lösung sodann eindunstet, so bleibt ein gelb gefärbter Rückstand; bringt man auf denselben einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so färbt er sich im Umkreis des Tropfens nach kurzer Zeit roth mit einem Stich in's Violette; setzt man nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit Wasser zu, so bildet sich, während eine ungefärbte Substanz ungelöst bleibt, eine purpurrothe Lösung, deren Färbung grosse Beständigkeit zeigt<sup>1)</sup>. Diese Erscheinungen erinnern an die Reaction der Harnsäure und des von Ritthausen<sup>2)</sup> entdeckten Convicins. Es sei erwähnt, dass das Ricidin sich vom Convicin durch seine Löslichkeit in heissem absolutem Alkohol und seine Nichtfällbarkeit durch Mercurinitrat leicht unterscheiden lässt; auch besitzt es eine ganz andere Elementarzusammensetzung, als die genannte Stickstoffverbindung.

Erwärmt man Ricidin mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, so tritt Blausäure-Geruch auf. In verdünnter Natronlauge löst sich das Ricidin in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze; Ammoniakentwicklung ist dabei nicht zu bemerken.

Das Ricidin findet sich in den Ricinuskeimpflanzen in beträchtlicher Menge; bei Untersuchung von Keimpflanzen, welche einige Wochen lang im Dunkeln vegetirt hatten, erhielt ich aus den Cotyledonen eine Ausbeute von  $3\frac{1}{2}$  pCt., aus dem hypocotylen Glied und der Wurzel eine solche von etwas mehr, als 1 pCt. Ricidin.

Ueber die Spaltungsproducte des Ricidins hoffe ich später Mittheilungen machen zu können.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Wenn, statt der concentrirten, verdünnte Salpetersäure angewendet wurde, so trat obige Reaction nicht oder doch nur sehr schwach ein. Auch erhielt ich dieselbe nicht, nachdem das Ricidin anhaltend mit concentrirter Salpetersäure gekocht worden war; durch das anhaltende Kochen wird offenbar die Substanz, deren Vorhandensein das Entstehen der rothen Lösung verursacht, wieder zerstört.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, S. 894 und 2106.

398. H. Wichelhaus: Ueber Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd.

(Eingegangen am 6. October.)

Di- $\beta$ -naphtochinonoxyd,  $(C_{10}H_5O_2)_2O$ , ist aus reinem  $\beta$ -Naphtochinon leicht zu erhalten. Man braucht nur 1 Theil des letzteren mit 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, auf dem Wasserbade zu erwärmen und dabei stark zu schütteln, um das Zusammenballen des Chinons zu vermeiden.

Schon bei  $50^\circ$  beginnt die Oxydation, und nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde erfüllt sich die Lösung plötzlich mit einem schweren, sandigen, gelben Pulver, welches sich schnell absetzt.

Man filtrirt, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Eisen-Reaction und dann noch einige Minuten auf dem Wasserbade mit Alkohol.

Auch unreines  $\beta$ -Naphtochinon giebt Ausbeute; das unreine  $\beta$ -Naphtochinon (1 Theil) wird mit Wasser angeschlemmt und unter fortwährendem Umrühren zu einer Lösung von 4 Theilen Eisenchlorid, die in 40 Theilen Wasser gelöst sind, bei einer Temperatur von  $50$ — $70^\circ$  allmählich zugegeben.

Man erwärmt solange (ca. 3—4 Stunden) auf  $70^\circ$ , bis eine Probe im Reagensglas beim Abkühlen das gebildete Oxyd rasch zu Boden fallen lässt und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar ist; alsdann ist die Reaction beendet. Das noch schwarzbraun aussehende Oxyd wird abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Wasser möglichst vom überschüssigen Eisen befreit (Probe mit Ferrocyankalium). Dieses feuchte Product, welches noch Verunreinigungen enthält, wird mit viel Wasser längere Zeit gekocht unter vorsichtigem Zusatz von Soda-lösung, bis eine abfiltrirte Probe eine dunkelrothe klare Färbung angenommen hat. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der heißen Lösung das Oxyd in fast reinem Zustande ab. Der Rückstand wird noch 2—3-mal ebenso, wie oben angegeben, ausgekocht. Ein Ueberschuss von Soda ist thunlichst zu vermeiden, weil dadurch auch die unreinen Nebenproducte gelöst werden, sodass das Oxyd dunkler und wieder verunreinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{10}O_5$ .

Procante: C	72.7,	H	3.03.
Gef. »	» 72.67, 72.88, 72.8,	»	3.2, 3.4, 3.2.

Di- $\beta$ -Naphtochinonoxyd krystallisirt in feinen, orangegelben Nadeln und schmilzt ziemlich glatt bei  $245^\circ$ ; es kann aus Eisessig, Aceton u. s. w. ohne Veränderung umkrystallisirt werden. Je heller, desto reiner ist das Präparat.

Dieser begrenzte Oxydationsvorgang war mit ähnlichen Naphtalin-derivaten nicht in entsprechender Weise zu vollziehen.



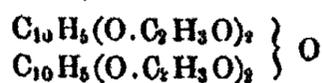
vollziehen, nämlich so, dass die Oxydbindung erhalten bleibt, oder auch aufgehoben wird.

### 1. Reduction unter Erhaltung der Oxydbindung.

Die meisten Reductionsmittel führen zu Producten, die sich gleich wieder oxydiren. Kocht man z. B. das Oxyd mit Zinkstaub und Alkali, so tritt bald Entfärbung ein; aber schon beim Filtriren oxydirt sich die Lösung wieder, sodass durch Säuren nur mehr oder weniger gefärbte Verbindungen auszufällen sind.

Zink, Zinn und Eisen in Verbindung mit Salzsäure oder Essigsäure greifen das Oxyd nur äusserst schwierig an.

Trägt man das durch Ausfällen aus alkalischer Lösung in feinen Flocken erhaltene Oxyd in heisse, mit 2 Mol. Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung allmählich ein, so geht es unter Reduction in Lösung. Auf Zusatz von viel starker Salzsäure fällt eine helle, ölige Verbindung aus, welche nach und nach fest wird. Auch diese wird an der Luft bald wieder dunkel durch Oxydation. Es wurde daher die Acetylverbindung — nach der Liebermann'schen Methode — dargestellt und in Form von weissen, flockigen Massen, die sich an der Luft nicht mehr färben, erhalten. Mehrmals aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, hatte diese Verbindung den Schmelzpunkt 164–165° und gab bei der Analyse Zahlen, welche die Formel



wahrscheinlich machten.

Analyse: Ber. Procante: C 66.9, H 4.88.

Gef. » » 66.51, » 4.84.

Am sichersten bewerkstelligt man diese Art der Reduction mit Schwefeldioxyd und zwar sowohl dadurch, dass trocknes Dioxyd über das erhitzte Hydrat des Oxyds geleitet wird, als auch, wenn man das in Alkali gelöste Oxyd mit viel wässriger schwefliger Säure kocht. Das Reductionsproduct ist ein dunkelblaues, unkrystallinisches Pulver; es ist fast unlöslich in Wasser, löslich mit tiefrother Farbe in Alkohol und Aether, schwieriger in Eisessig, Aceton und Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure mit gelbgrüner Farbe.

Nach wiederholtem Lösen und Fällen zeigt die Verbindung, die schon unter 100° anfängt zu sintern, den Schmelzpunkt 138° und gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$  stimmen.

Analyse: Ber. Procante: C 71.19, H 4.25.

Gef. » » 71.82, » 4.1.

### 2. Reduction mit Aufhebung der Oxydbindung.

Schwefelwasserstoff ist zwar ohne Einwirkung auf trocknes Oxyd, wirkt aber auf die Lösung desselben in Eisessig oder Aceton. Kocht

man nach mehrstündigem Einleiten das Product mit Eisessig, so entsteht eine Acetylverbindung, welche sich zur Untersuchung eignet. Sie ist krystallinisch, behält nach einigem Umkrystallisiren nur schwache Farbe und schmilzt dann bei 173°. Die Analyse ergab: C 68.61 pCt. und H 5.01 pCt., während die Formel



C 68.85 pCt. und H 4.92 pCt. verlangt. Es hat sich also ein Diacetyldioxynaphtalin gebildet.

Wie nach diesem verschiedenartigen Verhalten gegen Reductionsmittel voranzusehen war, leiten sich einerseits von dem Oxyd als solchem Verbindungen ab, für welche im Folgenden Beispiele gegeben werden, andererseits ist das Oxyd ein vortreffliches Mittel zur Herstellung von Verbindungen, die nur einen Naphtalin-Rest enthalten.

#### 1. Abkömmlinge des Oxyds.

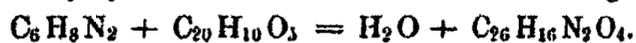
Hydroxylamin bildet ein Dioxim nach der Gleichung:



Die Einwirkung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist in 12 Stunden beendet, wenn man einen Ueberschuss von Hydroxylamin anwendet. Nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt eine gelb gefärbte und färbende Verbindung, welche man reinigt, indem man in verdünntem Alkohol löst und durch gesättigte Salzlösung wieder ausfällt. Sie ist in Wasser wenig löslich.

Die Formel verlangt 7.77 pCt. Stickstoff; gefunden wurden: 7.45 pCt.

Auch Phenylhydrazin wirkt ein nach der Gleichung:



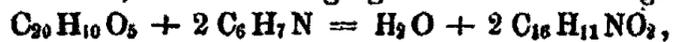
Das Oxyd wird, feingepulvert, in kleinen Mengen einer alkoholischen, Phenylhydrazin im Ueberschuss enthaltenden Lösung zugesetzt, sodass Erwärmung vermieden wird. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der zunächst dunkelroth gefärbten Lösung ein ziegelrothes Hydrazon aus. Dieses ist aus absolutem Alkohol, sowie aus Amylalkohol krystallinisch zu erhalten und hat den Schmelzpunkt 264°.

Die Formel verlangt 6.66 pCt. Stickstoff; die Analyse ergab: 6.91 pCt. Auch das Hydrazon färbt Wolle und Seide gelb.

2. Verbindungen, die noch einen Naphtalin-Rest des Oxyds enthalten, bilden sich in grosser Zahl, wenn man Basen der aromatischen Reihe und Phenole in passender Weise zur Einwirkung bringt.

Erhitzt man z. B. das Oxyd mit Anilin auf 170–180° und destillirt nachher das im Ueberschuss angewandte Anilin ab, so bleibt eine Verbindung, die sich aus Eisessig umkrystallisiren lässt.

Die Annahme, dass der Vorgang nach der Gleichung:



stattfindet, wurde durch die Analyse bestätigt.

Analyse: Ber. Procento: C 77.10, H 4.41.  
 Gef. » » 76.77, » 4.29.

Unter etwas veränderten Bedingungen wirkt das Oxyd auch auf Diamine, auf Dimethylanilin und methylierte Diamine, auf Chinolin und Resorcin ein. Die Analysen der entstandenen Verbindungen lassen auf entsprechenden Verlauf der Reaction schliessen.

Da man demnach, wenn nicht in allen, so doch in mehreren dieser Verbindungen Kohlenwasserstoffe  $C_{16}H_{12}$  u. s. w. als Grundlagen anzunehmen hat, so bedarf die Sache der weiteren Aufklärung und behalte ich mir vor, darauf zurückzukommen.

399. Richard Möhlau und Ludwig Meyer:  
 Ueber Bismarckbraun.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 6. October.)

Die Erwägungen, welche E. Täuber und F. Walder nach der im Ferienheft dieser Berichte unter der gleichen Ueberschrift erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> zum Studium der durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehenden Verbindungen veranlassten, haben auch uns bei einer Untersuchung geleitet, welche wir seit einiger Zeit über die Zusammensetzung der Bestandtheile des unter den Namen Bismarckbraun, Vesuvin, Phenylbraun, Manchesterbraun bekannten Azofarbstoffes unternommen haben.

Wir gestatten uns angesichts der Publication von Täuber und Walder über die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze zu berichten.

Um die Richtigkeit der Angabe von Caro und Griess<sup>2)</sup> zu prüfen, nach welcher das Triamidoazobenzol den Hauptbestandtheil des Gemisches von Farbkörpern bildet, welche bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin entstehen, haben wir uns zunächst mit den Eigenschaften dieser Farbbase bekannt gemacht. Zu diesem Zweck haben wir ihre Synthese in der Weise durchgeführt, dass wir Phenylnoxaminsäure diazotirten, die Diazoverbindung mit *m*-Phenylendiamin kuppelten und den dabei gebildeten Azokörper mit verdünnter Schwefelsäure verseiften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2111.

<sup>2)</sup> Z. 1837, 278.

Phenylloxaminsäure-azo-*m*-phenylendiamin,  
 $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g (1 Mol.) Phenylloxaminsäure mit 2.2 g (1 Mol.) Aetznatron und 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit von 96 pCt. in 200 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren mit einer gekühlten Mischung von 40 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 150 g Wasser vereinigt.

Nach 15 Minuten wurde die klare Lösung der Diazosäure mit einer Lösung von 6 g *m*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 60 g Wasser gemischt. Auf Zusatz von Natriumacetat schied sich der gebildete Farbstoff in rothen Flocken ab. Zur Reinigung wurde er in verdünntem Ammoniak gelöst und die heisse klare Lösung mit heisser verdünnter Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten schieden sich concentrisch gruppirte prismatische Krystalle aus. Dieselben wurden nach dem Waschen getrocknet und mit absolutem Alkohol extrahirt, welcher einen noch nicht näher untersuchten farbigen Begleitkörper entfernte. Die Verbindung zersetzt sich bei 189°, ohne zu schmelzen.

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

Procente: C 56.19, H 4.35.

Gef. » » 56.29, » 4.55.

Sie ist unlöslich in heissem Wasser und den meisten organischen Solventien. Mit Ammoniak und Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze.

Das unlösliche, in scharlachrothen Prismen krystallisirende Silbersalz wird durch Füllen der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat gewonnen. Lufttrocken enthält es 3 Mol. Krystallwasser, welche im Exsiccator entweichen, wobei der Körper eine dunkelbraune Farbe annimmt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3 \text{Ag} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: Ag 23.48.

Gef. » » 23.44, 23.50, 23.56.

Triamidoazobenzol.

Zur Verseifung der Phenylloxaminsäureazoverbindung wurden 10 g derselben mit 200 g Wasser und 15 g conc. Schwefelsäure während 7 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde mit 400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt, zum Kochen erhitzt, wodurch das als Sulfat ausgeschiedene Triamidoazobenzol in Lösung ging, und letztere nach dem Erkalten von einem geringen Rückstand abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit verd. Natronlange übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die Farbbase durch conc. Salzsäure entzogen. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft, bis eine

Probe auf Zugabe conc. Salzsäure beim Abkühlen Krystalle abschied. Dann wurde sie mit etwa 80 cem Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt und der Krystallisation überlassen.

Das so gewonnene, mit verdünnter Salzsäure gewaschene, in dunkelrothen warzenförmigen Krystallen krystallisierende salzsaure Salz wurde im Exsiccator getrocknet. Es enthält entsprechend der Angabe von Caro und Griess auf 1 Mol. Base 2 Mol. Salzsäure, nach unserer Beobachtung jedoch ausserdem noch 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_5 \cdot 2HCl + H_2O$ .

Procente: Cl 22.33.

Gef. » » 22.31, 22.34.

Es löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Lösung bläulichroth. Ungebeizte Baumwolle färbt es nicht an.

Das freie Triamidoazobenzol fällt auf Zusatz von Ammoniak zur kalten wässrigen Lösung des Salzes als ein erstarrendes dunkles Harz aus.

In Form gut entwickelter lanzenförmiger, orangerother, glänzender Krystalle erhält man es beim allmählichen Erkalten einer concentrirten, siedendheissen, wässrigen Lösung. Es schmilzt bei  $143.5^{\circ}$  (nach Täuber und Walder bei circa  $144^{\circ}$ , nach Caro und Griess bei  $137^{\circ}$ ).

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}N_5$ .

Procente: C 63.44, H 5.73, N 30.83.

Gef. » » 63.64, » 5.79, » 30.99.

In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Die Triacetylverbindung wurde durch viertelstündiges Kochen von 1 g Base und 1 g wasserfreiem Natriumacetat in 20 g Essigsäureanhydrid erhalten. Aus der Lösung in siedendem Eisessig wurde sie durch kochendes Wasser in krystallinischer Form abgeschieden. Zur Reinigung wurde sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist. Sie bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $264^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{19}N_5O_3$ .

Procente: C 61.19, H 5.38.

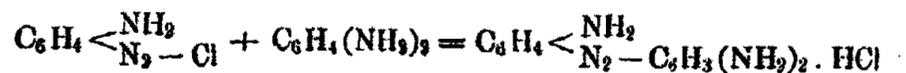
Gef. » » 60.76, » 5.68.

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures *m*-Phenylendiamin sich abspielenden Vorgänge übergehend, haben wir Beobachtungen gemacht, welche diejenigen von Täuber und Walder im Grossen und Ganzen bestätigen. Wie man die Mengen- und Concentrations-Verhältnisse auch wählen mag, stets ent-

steht, und zwar meist unter Stickstoffentwicklung, ein Gemisch von Farbstoffbasen.

Wir haben uns bemüht, die Bedingungen festzustellen, welche die Bildung von Triamidoazobenzol begünstigen. Es ist uns im Gegensatz zu Caro und Griess bisher nicht gelungen, dieselben derartig zu wählen, dass die genannte Farbstoffbase als Hauptproduct resultirt.

Die relativ beste Ausbeute an Triamidoazobenzol erhielten wir, als wir die durch die Gleichung



wiedergegebene Umsetzung in der Weise zu verwirklichen suchten, dass wir 2 Mol. salzsaures *m*-Phenylendiamin mit 1 Mol. Natriumnitrit in Gegenwart von 3 Mol. Natriumacetat in Wechselwirkung brachten. Das Auftreten von Stickstoff war dabei nicht zu beobachten.

Die Untersuchung von 5 Handelsproducten verschiedener Herkunft, welche uns von den betreffenden Farbenfabriken als aus *m*-Phenylendiamin bereitet in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurden, ergab, dass in allen ein Körper von den Eigenschaften des Triamidoazobenzols enthalten ist, dessen Menge gegenüber derjenigen des Begleitkörpers jedoch sehr zurücktritt.

Mit der Aufklärung des letzteren sind wir noch beschäftigt und beabsichtigen gleich Täuber und Walder die Erkenntnis der Constitution der darin enthaltenen Farbbasen auf synthetischem Wege zu erlangen, falls nicht Gattermann und Küchle<sup>1)</sup> dies Ziel inzwischen schon erreicht haben.

#### 400. Louis Henry: Zur Kenntniss der nitrirten Alkohole.

(Eingegangen am 1. October.)

Im Jahre 1895 habe ich eine einfache Methode zur synthetischen Darstellung nitrirter Alkohole beschrieben, welche auf der Condensation von Aldehyden der Fettreihe mit nitrirten Paraffinen der Formeln beruht:  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NO}_2$ ,  $\text{HC} \cdot \text{NO}_2$ .

Seit dieser Zeit habe ich mich fortgesetzt mit diesem Thema beschäftigt, wie die verschiedenen Mittheilungen in den »Berichten der

<sup>1)</sup> Bolley's Technologie 53 (Bd. V, 6), 1213.

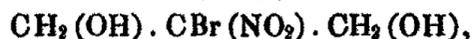
Akademie der Wissenschaften zu Brüssel<sup>1)</sup> beweisen. Ich war stets der Ansicht, dass die nitrierten Alkohole noch ein ausgiebiges Material zu weiteren Untersuchungen liefern würden. Thatsächlich ist schon Nitro-isobutylglycerin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \cdot [\text{CH}_2(\text{OH})]_3$ , erhalten durch dreifache Condensation des Formaldehydes  $\text{CH}_2\text{:O}$  mit Nitromethan  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ , Gegenstand einer bemerkenswerthen Untersuchung von Seiten der HHrn. Oscar Piloty und Otto Ruff<sup>1)</sup> geworden.

Ich hoffte selbst bei Gelegenheit anderer Arbeiten in einfacher Weise eine vollständige Synthese des Glycerins mit Hülfe des Nitro-trimethylenglycols,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ , ausführen zu können. Dieser Körper müsste sich durch Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Nitromethan erhalten lassen. In Wirklichkeit findet aber diese Reaction nicht statt. Die Condensation zwischen den genannten Körpern ist stets eine vollständige, also dreimalige.

Ersetzt man aber in dem Nitromethan Wasserstoff durch Halogen, so wird die Neigung zur Condensation abgeschwächt.

Ich habe einen meiner Schüler, Hrn. Maas, aufgefordert, die Producte der Condensation zwischen Nitrochlormethan,  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , resp. Nitrobrommethan,  $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , und Formaldehyd näher zu untersuchen.

Bereits kann ich mittheilen, dass Bromnitromethan mit Formaldehyd leicht Bromnitrotrimethylenglycol,



liefert, einen festen, in farblosen prächtigen Krystallen sich abscheidenden Körper.

Ich hoffe, dass es möglich sein wird, diesen Körper durch Reduction in Amidotrimethylenglycol,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ , und weiterhin in Glycerin selbst überzuführen.

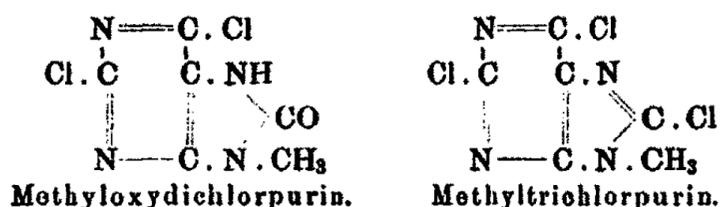
Ich hoffe, dass es mir gestattet sein wird, diese Synthese ungestört in meinem Laboratorium auszuführen; Jedermann wird unzweifelhaft zugeben, dass der Entdecker der nitrierten Alkohole auch das Recht hat, sich mit den Derivaten zu beschäftigen, welche man aus bestimmten Gliedern dieser Körperklasse erhalten kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1636.

401. Emil Fischer und Lorenz Ach:  
Ueber das Oxydichlorpurin.

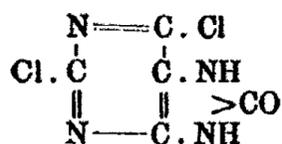
(Eingegangen am 2. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Vor 13 Jahren hat der Eine von uns<sup>1)</sup> gezeigt, dass man den Methylharnsäuren den Sauerstoff durch Chlorphosphor theilweise oder gänzlich entziehen und Producte gewinnen kann, welche gechlorte Purine genannt werden. Am ausführlichsten wurde der Vorgang studirt bei der 9-Methylharnsäure ( $\beta$ -Methylharnsäure), welche bei gemässiger Einwirkung des Chlorphosphors ein Methyloxidichlorpurin und bei erschöpfender Behandlung das Methyltrichlorpurin lieferte.



Die Uebertragung dieser Reaction auf die Harnsäure selbst misslang damals wegen ihrer geringen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid und wegen ihrer Unbeständigkeit gegen das oxydirende Pentachlorid.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir an Stelle der freien Säure das Kaliumsalz angewandt und die Chlorirung allein durch Phosphoroxychlorid bewerkstelligt. So ist es uns denn gelungen, aus der Harnsäure eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{OCl}_2$  in reichlicher Menge zu gewinnen, welche in jeder Beziehung dem oben erwähnten Methyloxidichlorpurin entspricht. Dass dieselbe wirklich das 8-Oxy-2.6-dichlorpurin von der Formel



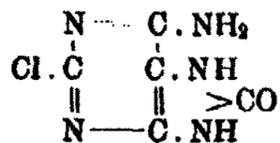
ist, beweist das Resultat der Methylierung, denn hierdurch entsteht das längst bekannte 7.9-Dimethyloxidichlorpurin vom Schmp. 184<sup>o</sup>, dessen Structur durch Spaltungen festgestellt ist<sup>2)</sup>.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird das neue Oxydichlorpurin gerade so wie die methylierten Chlorpurine in das zugehörige 8-Oxypurin übergeführt. Ferner kann es durch längeres Erhitzen mit Salzsäure in Harnsäure zurückverwandelt werden. Endlich lassen sich die Chloratome successive durch die Aminogruppe ersetzen. Das

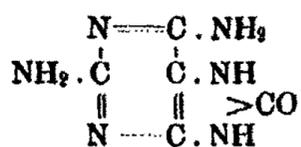
<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 328 und 1776.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 1780.

durch diese Reaction zuerst entstehende Product ist, wie aus den später zu beschreibenden Beziehungen zum Adenin hervorgeht, das 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin:



und liefert bei der Reduction das mit dem Guanin isomere 6-Amino-8-oxy-2-purin. Bei stärkerer Einwirkung des Ammoniaks wird auch das zweite Chloratom ersetzt, und es resultirt das 2,6-Diamino-8-oxy-2-purin:



8-Oxy-2,6-dichlorpurin.

1 Theil scharf getrocknetes harnsaures Kalium wird mit 1.2 Theilen Phosphoroxchlorid gut gemischt und im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Im Kleinen giebt man zweckmässig harnsaures Kalium und Oxychlorid schichtenweise in's Einschmelzrohr und schüttelt nach dem Zerschmelzen kräftig durcheinander. Nach dem Erkalten ist noch ziemlich starker Druck im Gefäss. Man zersetzt die dunkel gefärbte, zusammengebackene Masse mit Wasser und saugt das abgeschiedene Product ab. Zur Zerstörung der Nebenproducte trägt man die auf dem Wasserbade getrocknete Masse in 4—6 Theile heisse Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 portionenweise ein und kocht 20—30 Minuten über freier Flamme. Dabei bleibt das Oxydichlorpurin zum grössten Theil ungelöst. Der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Man erhält so ein gelb gefärbtes, fein krystallinisches Pulver. Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums.

Für die weitere Reinigung dient das schön krystallisirende Ammoniumsalz, welches am besten in alkoholischer Lösung bereitet wird. Man suspendirt zu dem Zwecke das gepulverte Oxydichlorpurin etwa in der 24-fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols und fügt dann alkoholisches Ammoniak hinzu, bis das Purin unter Zurücklassung von einigen braunen Flocken in Lösung gegangen ist. Man kocht dann noch mit etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in grossen, ganz schwach gelb gefärbten Blättern ab. Wird die Krystallisation durch starke Abkühlung befördert, so beträgt die Ausbeute etwa zwei Drittel des angewandten Oxydichlorpurins. Der Rest desselben wird aus der Mutterlauge

durch Eindampfen und abermalige Krystallisation gewonnen. Aus dem Ammoniumsalz gewinnt man durch Lösen in Wasser und Ansäuern das Oxydichlorpurin. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. des Rohproductes oder 32—40 pCt. des angewandten harnsauren Kaliums. Man kann auch das Ammoniumsalz in wässriger Lösung darstellen und durch Umkrystallisiren reinigen, muss aber dann mit der ziemlich grossen Löslichkeit desselben in Wasser rechnen.

Für die Analyse wurde das Oxydichlorpurin noch zweimal aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse des bei 110° getrockneten Productes: Ber. für  $C_5H_3N_4OCl_2$ .

Procento: C 29.30, H 0.98, N 27.32, Cl 34.60.

Gef. » » 29.20, » 1.45, » 27.22, » 34.42.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt das Oxydichlorpurin erst über 350° an, schwach braun zu werden, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen.

Es löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Alkohol<sup>1)</sup> und krystallisirt daraus beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, häufig verwachsenen, farblosen Prismen. Von kochendem Wasser sind ungefähr 1000 Theile zur Lösung erforderlich, bei längerem Stehen in der Kälte krystallisirt es daraus in mikroskopisch kleinen, schiefen Tüfelchen oder in spiessartigen Formen.

Es löst sich leicht in Alkalien, wässrigem Ammoniak und beim Kochen auch in Alkalicarbonaten. Das schön krystallisirende Ammoniumsalz ist oben beschrieben. Die Alkalisalze sind in Wasser viel leichter löslich, werden aber durch sehr concentrirtes Alkali in der Kälte in äusserst feinen, biegsamen Nadelchen abgeschieden. Diese Fällung erfolgt bei der Natriumverbindung rascher, als bei dem Kaliumsalz. Besonders schön ist das Baryumsalz; es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche häufig büschel- oder sternförmig verwachsen sind.

Leicht löst sich das Oxydichlorpurin in concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Wasser daraus sofort gefällt. Auch heisse concentrirte Salpetersäure löst es in ziemlich grosser Menge und oxydirt es nur langsam. In concentrirter kochender Salzsäure ist es dagegen sehr schwer löslich, noch weniger wird es von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen.

<sup>1)</sup> Diese Löslichkeitszahlen bedeuten immer Gewichtstheile. Wenn sie nur als approximative Werthe angegeben sind, wird man sich nicht wundern, bei genauen Bestimmungen Abweichungen vielleicht von 10 pCt. oder noch etwas mehr zu finden. Ich habe aber doch geglaubt, dieselben mittheilen zu sollen, da sie sehr viel mehr sagen, als die sonst üblichen Ausdrücke »schwer löslich, leicht löslich u. s. w.«

#### Verwandlung des Oxydichlorpurins in Harnsäure.

Wird das feingepulverte Oxydichlorpurin mit der 50-fachen Gewichtsmenge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr unter fortwährender schüttelnder Bewegung auf 120° erhitzt, so erfolgt nach 3–4 Stunden klare Lösung, und nach 7 Stunden ist die Zersetzung zum grössten Theil beendet. Nach dem Erkalten ist nur schwacher Druck im Rohr, und die gelbe Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen einen gelbbraunen Rückstand, dessen Menge nach dem Waschen mit Wasser 50–60 pCt. der angewandten Chlorverbindung beträgt. Das Product ist grösstentheils Harnsäure. Zur Reinigung wird dasselbe zunächst in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Salzsäure gefällt, dann mit Alkohol ausgekocht, um kleine Mengen einer Chlorverbindung zu entfernen, und schliesslich nochmals in alkalischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Durch Salzsäure wird jetzt ein schwach gelbliches Krystallpulver gefällt. Will man die Säure ganz farblos erhalten, so ist es nöthig, sie aus der 1800-fachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umzukrystallisiren. Das so gewonnene Präparat besteht aus mikroskopisch kleinen, rechteckigen Blättchen, welche alle Reactionen und auch die Zusammensetzung der Harnsäure zeigen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für  $C_5H_4N_4O_3$ .

Procente: C 35.71, H 2.38.

Gef. » » 35.49, » 2.63.

#### Methylierung des Oxydichlorpurins.

Am leichtesten gelingt die Verwandlung in das Dimethylderivat. Sie kann sowohl auf trockenem Wege mit dem Bleisalz, wie auf nassem mit dem Kaliumsalz ausgeführt werden. In beiden Fällen ist das Product identisch mit dem bekannten 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin.

Um das Bleisalz zu bereiten, werden 2 g Oxydichlorpurin in 20 ccm Normalkalilauge und 30 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer concentrirten Lösung von 3.7 g Bleiacetat gefällt. Der farblose Niederschlag wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 125° getrocknet. Erhitzt man 3.6 g dieses Salzes mit 3 g Jodmethyl und 3 ccm Aether im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100–110°, so geht beim Auskochen des Röhreninhaltes mit Alkohol das gebildete Dimethylderivat in Lösung und scheidet sich aus der concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten in hübschen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug aber nur 40 pCt. der Theorie.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Product den Schmelzpunkt des 7.9-Dimethyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins. Zur weiteren Identificirung wurde es in das entsprechende Dimethyloxydiäthoxy-

purin<sup>1)</sup> verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 126° (corr. 128°) hatte.

Glatte verläuft die Methylierung auf nassem Wege und ist ausserdem viel bequemer auszuführen. Man löst das Oxydichlorpurin entweder in der für 2 Moleküle berechneten Menge wässriger Kalilauge und erhitzt nach Zugabe von Jodmethyl unter dauerndem Schütteln im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur, wobei das in Alkali unlösliche Dimethylderivat sich krystallinisch ausscheidet, oder man verwendet eine methylalkoholische Lösung und erhitzt mehrere Stunden auf 100—110°.

Schwieriger ist es, die Methylierung so zu leiten, dass das Monomethylderivat resultirt. Das gelingt aber bei niedriger Temperatur in stark alkalischer, wässrig-alkoholischer Lösung, wenn die Menge des Jodmethyls nur einem Molekül entspricht. Wird dagegen letzteres im Ueberschuss angewandt, so entsteht auch hier, allerdings recht langsam, das Dimethylderivat. Dem entsprechend werden für die Bereitung des Monomethylproductes 10 g reines Oxydichlorpurin in 40 g Wasser und 7 g Aetzkali gelöst, dann mit 40 ccm Alkohol vermischt und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu giebt man 7 g Jodmethyl und lässt die Mischung bei 1° stehen. Bei zeitweisem Umschütteln geht das Jodmethyl im Laufe von 5—10 Stunden in Lösung. Man lässt die klare Lösung noch 48 Stunden im Eisschrank stehen, filtrirt von einem kleinen Bodensatz und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus der wässrig-alkalischen Lösung fällt das Methylproduct durch Essigsäure krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt etwa 90 pCt. der Theorie, und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt, um ein reines Präparat zu gewinnen.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers: Ber. für  $C_8H_4N_4OCl_2$ .

Procente: C 32.88, H 1.83.

Gef. » » 32.75, » 2.25.

Das Product ist identisch mit dem 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin. Dies wurde einerseits durch den Schmelzpunkt und die sonstigen äusseren Merkmale, andererseits durch die Verwandlung in 7-Methylharnsäure bewiesen. Den letzten Versuch hielten wir für nothwendig, weil 7- und 9-Methyloxydichlorpurin nach den äusseren Eigenschaften leicht verwechselt werden können. Die Umwandlung in die Methylharnsäure geschah durch 4-stündiges Erhitzen des Methyloxydichlorpurins mit der 8-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) auf 130°. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, dann zur Zerstörung einer geringen Menge chlorhaltiger Substanz mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasser-säure auf dem Wasserbade erwärmt, und die Harnsäure durch Wasser

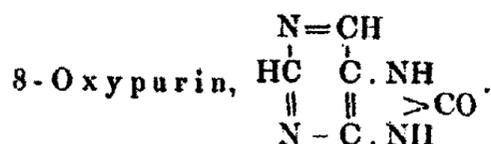
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 336.

wieder abgeschieden. Das so gewonnene Product enthielt keine nennenswerthen Mengen von 9-Methylharnsäure, wohl aber besass es die charakteristischen Eigenschaften (grosse Löslichkeit in Wasser, schön krystallisirendes Ammoniumsalz) der 7-Methylharnsäure. Das aus Wasser umkrystallisirte lufttrockne Präparat enthielt auch wie jene ein Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung: 0.8208 g Substanz verloren beim einstündigen Erhitzen auf 140° 0.0295 g H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 9.00.  
Gef. » » 9.20.



Um diese mit dem Hypoxanthin isomere Base darzustellen, wird das fein gepulverte 8-Oxy-2.6-dichlorpurin mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) auf dem Wasserbade erhitzt und soviel Jodphosphonium eingetragen, dass das freiwerdende Jod wieder verschwindet. Nach 15–20 Minuten erwärmt man dann über freier Flamme unter weiterem Zusatz von Jodphosphonium, bis eine klare, fast farblose Lösung entstanden ist. Wird dieselbe auf dem Wasserbade verdampft, so bleibt das jodwasserstoffsäure Oxypurin als schwach gelb gefärbte Krystallmasse zurück. Dieselbe wird in warmem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt, wobei in der Regel schon Krystallisation erfolgt, dann zur völligen Abscheidung der Base zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Durch Umkrystallisiren desselben aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die reine Base in farblosen, äusserst feinen, biegsamen Nadelchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für die Analyse wurde das Product bei 110° getrocknet, wobei aber kaum Gewichtsverlust eintrat.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O.

Procente: C 44.1, H 2.94, N 41.2.  
Gef. » » 43.97, » 3.00, » 40.89.

Das 8-Oxypurin schmilzt nicht ganz scharf gegen 317° (corr.) ohne Zersetzung und lässt sich bei höherer Temperatur sogar partiell in kleinerer Menge destilliren. Es löst sich in ungefähr 12 Theilen heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten sofort als dicker Brei feiner Nadelchen ab. Auch in kaltem Wasser ist es verhältnissmässig leicht löslich, erheblich schwerer wird es von Alkohol aufgenommen. Die heisse wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier sauer und zerlegt langsam das Calciumcarbonat. Dementsprechend löst es

sich leicht in Alkalien und in erheblicher Quantität auch in überschüssigem Ammoniak; beim Kochen wird aber die Ammoniumverbindung zersetzt.

Mit Mineralsäuren bildet das Oxypurin beständige, meist leicht lösliche Salze. Das oben erwähnte Jodhydrat krystallisirt aus heissem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in hübschen farblosen Prismen. Noch leichter löslich sind Hydrochlorat und Sulfat, verhältnissmässig schwer löslich ist in kaltem Wasser das Nitrat; es fällt aus der warm bereiteten Lösung beim Abkühlen ziemlich rasch in spießförmigen und vielfach büschelförmig verwachsenen Krystallen mit schlecht ausgebildeten Flächen. Das Chloroplatinat scheidet sich aus der concentrirten warmen Lösung langsam in ziemlich derben, gelbrothen Krystallen aus. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure, worin es sehr leicht löslich ist, in feinen gelben Blättchen.

Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, welcher sich in warmer verdünnter Salpetersäure löst, woraus dann beim Abkühlen feine, meist sternförmig verwachsene Nadelchen krystallisiren.

#### 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin.

1 Theil sorgfältig gereinigtes 8-Oxydichlorpurin wird mit 25 Theilen alkoholischem Ammoniak, welches aus gleichen Volumen bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak und absolutem Alkohol hergestellt ist, im geschlossenen Rohr während 6 Stunden im Luftbad auf 150° erhitzt. Da das hierbei zunächst entstehende Ammoniumsalz des Oxydichlorpurins und ebenso der später gebildete Aminokörper in dem Alkohol schwer löslich sind, so findet während der ganzen Operation keine vollkommene Lösung statt. Trotzdem ist die Umsetzung so gut wie vollständig. Nach dem Erkalten ist das Aminooxychlorpurin zum allergrössten Theil als hellrothe, aus kugligen Aggregaten bestehende Krystallmasse abgeschieden, und da die Mutterlauge andere Producte enthält, welche die spätere Reinigung des Aminokörpers erschweren, so ist es rathsam, zu filtriren und den Rückstand allein zu verarbeiten. Bei gut gelungener Operation löst sich derselbe in verdünnter heisser Salzsäure völlig auf. Man kann ihn dann direct zur Darstellung des schön krystallisirenden Baryumsalzes verwenden. Wenn dagegen eine Probe des Productes von Salzsäure unvollständig aufgenommen wird, so ist zunächst die Reinigung über das Hydrochlorat vortheilhaft. Man kocht zu dem Zweck das Rohproduct mit der 60-fachen Menge 12-procentiger Salzsäure, filtrirt und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Hydrochlorat in schwach gelb gefärbten Nadeln aus der Lösung ab. Dieselben werden filtrirt, dann in Wasser suspendirt, mit Ammoniak übersättigt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis die abgeschiedene Base einen dichten Nieder-

schlag bildet, und letzterer filtrirt. Zur völligen Reinigung dient dann das Baryumsalz, welches man auch direct aus dem Rohproduct darstellen kann, wenn dasselbe in Salzsäure klar löslich ist.

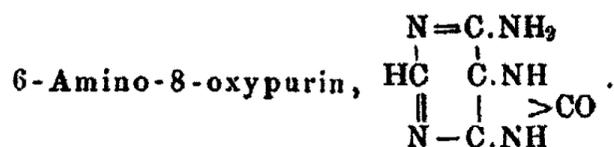
Zu dem Zweck wird 1 Theil der Base mit 2 Theilen krystallisirtem Baryhydrat und 70 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, wobei fast klare Lösung erfolgt. Man fügt noch etwas Thierkohle zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und filtrirt siedend heiss. In der Kälte scheidet sich das Baryumsalz in farblosen, feinen, langen Nadeln ab, welche nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt werden. Ihre Menge ist ungefähr gleich der des angewandten Productes. Für die völlige Reinigung ist es nothwendig, das Salz nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Baryhydrat umzukrystallisiren, wobei auch der Verlust nur gering ist, da das Salz in kaltem überschüssigem Barytwasser sehr schwer löslich ist. Zur Gewinnung der freien Base wird das Baryumsalz abermals in heissem Wasser gelöst und Essigsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt. Dabei scheidet sich die Base sofort in äusserst feinen, verfilzten Nadelchen ab, welche nach dem Erkalten filtrirt werden. Für die Analyse wurde das Product bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_5ClO$ .

Procente: C 32.34, H 2.15, N 37.73, Cl 19.14.

Gef. » » 32.44, » 2.46, » 37.61, » 19.12.

War das Product nicht über das Baryumsalz gereinigt, so gab die Analyse stets etwa 1 pCt. zu wenig Chlor und bei dem nur einmal krystallisirten Baryumsalz betrug die Differenz auch noch  $\frac{1}{2}$  pCt. Chlor. Das Aminochloroxypurin verändert sich bis 360° kaum, bei höherer Temperatur verkohlt es, ohne zu schmelzen; es löst sich in heissem Wasser sehr schwer und fällt beim Erkalten in leichten Flocken aus. In Alkohol ist es ebenfalls sehr schwer löslich. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen. Ueberschüssige Natronlauge fällt aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, das Natriumsalz in feinen verfilzten Nadeln. Warmes Ammoniak löst auch in erheblicher Menge. Diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich sehr rasch schwärzt. In 25-procentiger heisser Schwefelsäure löst sich die Base verhältnissmässig schwer, und beim Erkalten fällt das Sulfat in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. Das Hydrochlorat ist oben beschrieben. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Verbindung in der Wärme sehr rasch.



Das Aminooxychlorpurin wird mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) unter Zusatz von Jodphosphonium

auf dem Wasserbade erwärmt und häufig geschüttelt, um die Wirkung des Jodphosphoniums zu unterstützen. Die Base geht allmählich in Lösung und die Reduction ist nach 15–20 Minuten beendet, was man an der völligen Entfärbung der Flüssigkeit erkennt. Schon während der Operation scheidet sich das Jodhydrat der chlorfreien Base in schönen Krystallen ab. Ohne dasselbe zu filtriren, verdampft man die ganze Masse zur Trockne, löst das in schönen Prismen krystallisirte Jodhydrat in heissem Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Dabei fällt das Aminooxypurin als farbloser, krystallinischer Niederschlag. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Zur weitem Reinigung wurde die Base in der zwanzigfachen Menge heissem Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und wieder durch einen schwachen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt.

Der aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Niederschlag verlor, nachdem er lufttrocken geworden war, bei 115° nur 2 pCt. an Gewicht und zeigte dann die Zusammensetzung  $C_5H_5N_5O$ .

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5O$ .

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.36.

Gef. » » 39.44, » 3.56, » 46.25.

Die Base zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Nach einer approximativen Bestimmung verlangt sie etwa 500 Theile kochenden Wassers zur Lösung.

Sie löst sich in etwa 70 Theilen heisser 10-procentiger Schwefelsäure, und beim Erkalten fällt das Sulfat zum grössten Theil in schönen klaren Krystallen aus, welche meist aus schiefen vierseitigen Platten bestehen und kein Krystallwasser enthalten (Unterschied von Guaninsulfat). Bei langsamer Krystallisation sind die Formen viel grösser, aber weniger charakteristisch.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130° kaum an Gewicht und gab dann folgende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4$ .

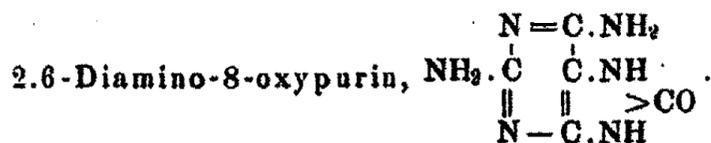
Procente:  $H_2SO_4$  24.50, C 30.00, H 3.00.

Gef. » » 24.78, » 29.93, » 3.16.

Das Salz wird von reinem Wasser zerlegt.

Leichter löslich ist das Nitrat; es krystallisirt aus warmer verdünnter Salpetersäure in feinen, meist sternförmig verwachsenen Nadeln.

Hydrochlorat, Aurochlorat und Chloroplatinat sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung, besonders wenn dieselbe im Ueberschuss angewandt ist, schon in gelinder Wärme sehr stark. Diese Erscheinung tritt zwar beim Guanin und dem isomeren 6-Amino-2-oxypurin auch ein, wenn überschüssiges Silbernitrat angewandt und gekocht wird, aber viel langsamer und schwächer.



Erhitzt man das Oxydichlorpurin mit wässrigem Ammoniak an Stelle des alkoholischen Ammoniaks auf 150°, so tauscht es beide Chloratome gegen die Aminogruppe aus. Der Process verläuft aber nicht glatt, da die Ausbeute nur etwa 30 pCt. der Theorie beträgt.

9 g sorgfältig gereinigtes Oxydichlorpurin wurden mit 90 ccm wässrigem Ammoniak von 14 pCt. Gehalt im Luftbad 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. In der Kälte schieden sich schwach gelb gefärbte, blättrige Krystalle ab, deren Menge 2.8 g betrug.

Die Mutterlauge, deren Verarbeitung auf Diaminooxypurin sich nicht mehr lohnt, enthält ausser Salmiak und einem organischen chlorhaltigen Körper noch leicht lösliche Producte, welche nicht näher untersucht wurden. Zur Reinigung wurde die rohe Base mit ungefähr 150 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure von 14 pCt. ausgekocht, wobei ein geringer amorpher Rückstand blieb, das Filtrat mit etwas Thierkohle gekocht und die abermals filtrirte, noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt. Dabei schied sich das Hydrochlorat krystallinisch ab. Dasselbe wurde filtrirt und nochmals aus ungefähr 25 ccm heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Um die Abscheidung aus dieser Lösung zu erleichtern, fügte man noch einige ccm starker Salzsäure zu. Dabei fiel das Hydrochlorat in langen farblosen Nadeln aus. Seine Menge betrug nach dem Trocknen 1.5 g. Das Salz ist in reinem Wasser viel leichter löslich, als in verdünnter Salzsäure.

Für die Darstellung der freien Base wurde das Salz in 50 ccm Wasser heiss gelöst, und Ammoniak in geringem Ueberschuss zugefügt, wobei alsbald die Abscheidung von farblosen, langen Nadeln erfolgte. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Verlust, welcher durch diese Operation entsteht, ist nur gering. Das so erhaltene Product ist für alle weiteren Operationen rein genug. Da es aber noch eine Spur Chlor enthielt, so wurde es für die Analyse in einem Gemisch von ungefähr 120 Theilen Wasser und 30 Theilen Ammoniak von 14 pCt. heiss gelöst. Beim Wegkochen des Ammoniaks schied sich dann die Base in farblosen Nadeln ab, welche für die Analyse verwandt wurden. Im lufttrocknen Zustande enthalten die Krystalle 1 Mol. Wasser, welches bei 9-stündigem Erhitzen auf 130° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{N}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  9.78.

Gef. » » 9.69.

Analyse der trocknen Substanz:

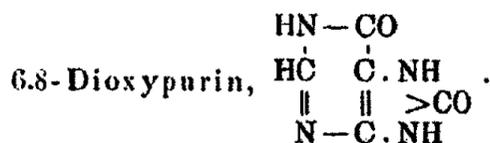
Analyse: Ber. für  $C_5H_6N_6O$ .

Procente: C 36.14, H 3.61, N 50.60.

Gef. » » 36.12, » 3.81, » 50.47.

Das Diaminoxypurin hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr bleibt es bis  $380^\circ$  unverändert, bei höherer Temperatur verkohlt es. Es löst sich in ungefähr 350 Theilen heissem Wasser. Das schön krystallisirende Hydrochlorat ist schon erwähnt. Schwerer löslich ist das Sulfat, es scheidet sich aus heissem Wasser, worin es auch noch recht schwer löslich ist, beim Erkalten rasch in feinen Nadelchen ab. Das Nitrat ist auch ziemlich schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure wird es, auch wenn die Säure verdünnt ist, alsbald zerstört.

Das Chloroplatinat hat eine ähnliche Löslichkeit wie das Hydrochlorat. Es krystallisirt aus der warmen Lösung in gelbrothen Blättchen, welche häufig eigenthümlich gezackt und schwertförmig aussehen.



Diese mit dem Xanthin isomere Verbindung entsteht aus dem 6-Amino-8-oxypurin durch salpetrige Säure. 1 Theil der Aminobase, welche über das Sulfat gereinigt ist, wird in 16 Theilen 15-procentiger Salzsäure heiss gelöst und dann zu der auf  $40^\circ$  abgekühlten Flüssigkeit allmählich 0.7 Theile Natriumnitrit, d. h. die für  $1\frac{1}{2}$  Mol. berechnete Menge unter gutem Umschütteln hinzugefügt. Als bald tritt lebhaft Gasentwicklung ein, und nach kurzer Zeit scheidet sich schon das Dioxypurin als farbloses Pulver ab. Die Reaction geht bei einer Temperatur von  $40-45^\circ$  in verhältnissmässig kurzer Zeit zu Ende. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 90 pCt. der angewandten Aminobase. Das Product wurde zuerst aus etwa 270 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure und dann nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung wird so in glänzenden, langen, schmalen Blättern, welche an den kurzen Enden eigenthümlich gezackt sind, gewonnen. Lufttrocken enthalten dieselben 1 Mol. Krystallwasser, welches vollständig erst bei längerem Erhitzen auf  $150^\circ$  entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O_2 + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.59.

Gef. » » 10.77.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O_2$ .

Procente: C 39.47, H 2.63, N 36.83.

Gef. » » 39.21, » 2.72, » 36.57.

Die Verbindung zersetzt sich über 400°, ohne zu schmelzen; sie löst sich in ungefähr 270 Theilen heissem Wasser. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung giebt in der Kälte mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt. Gegen Oxydationsmittel ist sie empfindlicher, als das Xanthin; so wird sie von starker Salpetersäure schon in gelinder Wärme zerstört. Von dem Xanthin unterscheidet sie sich ferner durch das Verhalten gegen Chlor, denn bei der Oxydation mit chloresurem Kali und Salzsäure giebt sie kein Alloxan. Die heisse wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber alsbald einen farblosen, ziemlich dichten Niederschlag, welcher sich in heisser, nicht zu verdünnter Salpetersäure löst. In viel kaltem Barytwasser löst sich die Substanz im ersten Moment, dann aber beginnt alsbald die Krystallisation des Barytsalzes, welches aus sehr feinen, meist büschel- oder sternförmig verwachsenen Nadelchen besteht.

Methylierung des 6.8-Dioxypurins. Wird das Dioxypurin in Normalkalilauge (3 Mol.) gelöst und mit 3 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100° dauernd geschüttelt, so entsteht eine klare, farblose Lösung, in welcher grosse Mengen des 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurins enthalten sind. Zur Isolirung desselben wird die Lösung verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Die beim Verjagen des Chloroforms bleibende Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit starker Natronlauge gefällt, wieder mit Chloroform aufgenommen und zum Schluss noch aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente: C 49.48, H 5.15.

Gef. » » 49.25, » 5.24.

Schmelzpunkt 229—230° und andere Eigenschaften stimmten genau mit dem auf anderem Wege dargestellten 1.7.9-Trimethyl-6.8-dioxypurin<sup>1)</sup> überein.

Zum Schluss sagen wir Hrn. Dr. P. Hunsalz für die werthvolle Hülfe, welche er uns bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

Berlin und Waldhof bei Mannheim.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 30, 1852.

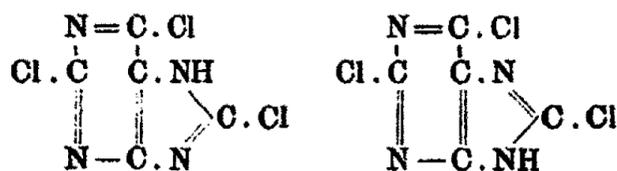
## 402. Emil Fischer: Ueber das Trichlorpurin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

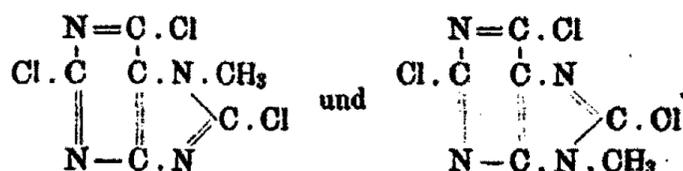
(Eingegangen am 2. October; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Während die beiden isomeren, längst bekannten Methoxydichlorpurine durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid leicht in die entsprechenden Trichlorverbindungen verwandelt werden können, erfordert die gleiche Reaction beim 8-Oxy-2.6-dichlorpurin besonders günstige Bedingungen. Die Anwendung von Phosphorpentachlorid ist hier direct schädlich, und das Phosphoroxychlorid wirkt auch nur dann in dem gewünschten Sinne, wenn bei sorgfältiger Regulirung der erforderlichen Temperatur seine Menge sehr gross ist und die Einwirkung auf das schwer lösliche Oxydichlorpurin durch häufiges Schütteln unterstützt wird. Dadurch erklärt es sich, dass zahlreiche Versuche, welche ich früher zur Gewinnung dieser Verbindung angestellt habe, fehlschlagen.

Für das Trichlorpurin lassen sich aus der Bildungsweise mit gleichem Rechte die beiden folgenden Formeln



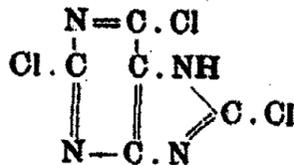
ableiten. Die Hoffnung, zwischen denselben durch die Methylierung entscheiden zu können, hat sich nicht erfüllt; denn es entstehen dabei gleichzeitig die beiden schon bekannten Methyltrichlorpurine:



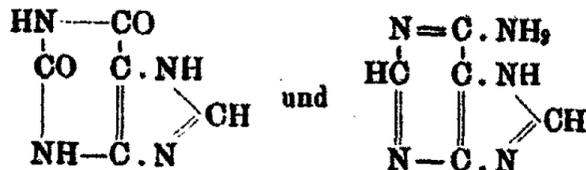
Man könnte nun vermuthen, dass das Trichlorpurin ein Gemisch der beiden isomeren Formen sei. Da es mir aber bisher nicht gelungen ist, beim Trichlorpurin oder bei den später beschriebenen Amino- und Oxy-Derivaten desselben isomere Formen zu isoliren, so bin ich genöthigt, jene Annahme zu verwerfen und das Trichlorpurin vorläufig als eine einheitliche Substanz zu betrachten. Es liegt also hier wiederum ein Fall von sogenannter Tautomerie vor, welcher am meisten an die von H. v. Pechmann<sup>1)</sup> studirten Erscheinungen bei den Amidinen erinnert. In der That kann die Atomgruppe, um welche es sich hier bei dem Trichlorpurin oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 869 und 2862; 30, 1779.

ähnlichen Verbindungen der Purinreihe handelt, als eine Amidgruppe aufgefasst werden. Das Studium der Tautomerie bietet hier noch ein besonderes Interesse, weil die Isomerie der Alkylderivate in den Metamorphosen viel schärfer zu Tage tritt, als bei den einfachen Amidinen, und weil in Folge der ringförmigen Verkettung der Amidgruppe grössere Aussicht vorhanden ist, auch die beiden isomeren Wasserstoffverbindungen zu gewinnen. Aus Bequemlichkeit werde ich in Zukunft für Trichlorpurin nur die eine Formel



gebrauchen, ebenso wie ich für Xanthin, Adenin u. s. w., bei welchen die Verhältnisse genau ebenso liegen, die Formeln



der Einfachheit halber bevorzugt habe.

Das Trichlorpurin unterscheidet sich von seinen Methylderivaten scharf durch die saure Natur. Es bildet mit den Metallen und mit Ammoniak ziemlich beständige Salze und die Folge davon ist, dass es von Basen nicht allein schwerer zersetzt wird, sondern auch die Chloratome in anderer Reihenfolge als die Methylverbindungen abgibt. Diesem glücklichen Umstande verdanke ich vorzugsweise das Gelingen der Synthesen von Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin, welche in der folgenden Mittheilung beschrieben sind.

#### Darstellung und Eigenschaften des Trichlorpurins.

Fein gepulvertes 8-Oxy-2.6-dichlorpurin wird mit der 70-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäss 4 Stunden im Oelbade auf 150–155° unter möglichst häufiger Bewegung der Masse erhitzt. Zum Schluss der Operation muss eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung entstanden sein. Verdampft man dieselbe jetzt im Vacuum, bis das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig entfernt ist, so bleibt ein amorpher Rückstand, welcher beim Schütteln mit kaltem Wasser krystallinisch wird. Das farblose Product wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge beträgt fast ebenso viel wie diejenige des angewandten Oxydichlorpurins. Dasselbe wird zunächst mit der fünffachen Gewichtsmenge Aether ausgelaugt, wobei der allergrösste Theil in Lösung geht. Nach dem

Verdampfen des Aethers wird der krystallisirende Rückstand mit der 60fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei das Trichlorpurin anfangs schmilzt und sich völlig löst, während ein ihm beigemengter Fremdkörper als feste Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten das Trichlorpurin in feinen farblosen Blättchen aus, welche schon fast rein sind. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei 110° ungefähr 65 pCt. des angewandten Oxydichlorpurins.

Zur völligen Reinigung löst man das Product in der vierfachen Menge warmem Wasser, unter Zusatz von Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniaksalz in langen Nadeln aus, welche größtentheils zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben werden nach dem Abkühlen auf 0° filtrirt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man löst es wieder in warmem Wasser, kühlt ab und übersättigt, bevor die Krystallisation beginnt, mit Salzsäure. Dann krystallisirt das reine Trichlorpurin in schönen grossen Blättern. Der Verlust, welchen man bei dieser Reinigung erleidet, beträgt kaum mehr als 5 pCt. Für die Analyse war das Product nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die lufttrockenen Krystalle enthalten 5 Moleküle Wasser, welches bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° völlig entweicht.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4Cl_3 + 5H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  28.71.

Gef. » » 28.69, 28.63.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4Cl_3$ .

Procente: C 26.84, H 0.45, N 25.05, Cl 47.65.

Gef. » » 26.87, » 0.60, » 24.84, » 47.37.

Das trockne Trichlorpurin beginnt beim raschen Erhitzen gegen 180° zu sintern und zersetzt sich zwischen 184° und 186° (corr. 187° bis 189°) unter plötzlicher Schmelzung und starker Gasentwicklung. Die trockne Substanz löst sich in ungefähr 70 Theilen heissem Wasser klar auf. In warmem Alkohol und Aceton ist sie sehr leicht löslich. Von siedendem Alkohol genügt schon die gleiche Gewichtsmenge. Beim Erkalten erfolgt dann allerdings Krystallisation. Geringer ist die Löslichkeit für Aether und nimmt dann successive ab für Chloroform, Benzol und Petroläther, von welchen der letztere nur Spuren aufnimmt.

Die Beobachtung, dass die Löslichkeit des Trichlorpurins in heissem Wasser und Alkohol viel grösser ist, als diejenige der beiden Methyltrichlorpurine, verdient hervorgehoben zu werden, weil gewöhnlich bei den Purinkörpern das Methyl die Löslichkeit erheblich vergrössert.

Die wässrige Lösung des Trichlorpurins röthet Lakmus stark und zersetzt die Carbonate in der Hitze leicht. Die stark saure Natur der Verbindung zeigt sich auch in der Beständigkeit des zuvor erwähnten Ammoniaksalzes beim Kochen der wässrigen Lösung und in der Beobachtung, dass sie aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt wird.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in concentrirtem Alkali schwer löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmer starker Kalilauge beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln. Calcium- und Baryum-Salz entstehen rasch beim Kochen der wässrigen Lösung mit den Carbonaten und sind ebenfalls leicht löslich. Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Trichlorpurins mit einer ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes, so entsteht ein farbloser, körniger Niederschlag einer Zinkverbindung. Derselbe löst sich in sehr viel verdünntem Ammoniak in der Wärme wieder auf.

Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser, amorpher Niederschlag, welcher beim Kochen ziemlich dicht und leicht filtrirbar wird. Dasselbe löst sich in viel Ammoniak und fällt beim Wegkochen desselben sofort wieder aus.

#### Verwandlung des Trichlorpurins in 8-Oxy-2.6-dichlorpurin.

Dieselbe lässt sich gerade so wie bei den beiden Methyltrichlorpurinen leicht durch Behandlung mit starken Säuren bewerkstelligen. Erwärmt man z. B. fein gepulvertes Trichlorpurin mit der 30-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure zum Sieden, so geht es in Lösung, und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des sehr viel schwerer löslichen Oxydichlorpurins. Bei halbstündigem Kochen ist die Umwandlung beendet. Fügt man dann zur Säure das gleiche Volumen Wasser und lässt erkalten, so scheidet sich die Oxyverbindung so vollständig ab, dass die Ausbeute nahezu der Theorie entspricht. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_5H_2N_4Cl_2O$ .

Procente: Cl 34.63.

Gef. » » 34.55.

Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz in das Dimethyloxydichlorpurin (gefunden Schmelzpunkt  $184^\circ$ , corr.  $187^\circ$ ) und dieses noch in das entsprechende Dimethyldiäthoxyoxypurin (gefunden Schmelzpunkt  $129^\circ$ ) übergeführt.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 löst schon in der Kälte viel Trichlorpurin. Beim Kochen dieser Lösung entwickelt sich Chlor und wenn die Menge des Trichlorpurins nicht zu gering war, fällt auch hier das Oxydichlorpurin krystallinisch aus.

## Methylierung des Trichlorpurins.

Die Reaction lässt sich leicht mit Jodmethyl in wässrig alkalischer Lösung ausführen, wenn die Temperatur nicht über 70° gesteigert wird, im andern Falle tritt starke Bräunung ein. Dem entsprechend wurden 5 g reifes Trichlorpurin in 22.5 ccm Normal-Kalilauge (1 Mol.) gelöst und nach Zugabe von 3.5 g Jodmethyl (etwas mehr, als 1 Mol.) im geschlossenen Rohr im Wasserbade bei 60–70° während 2½ Stunden fortdauernd mechanisch geschüttelt. Während der Operation schied sich das Methylproduct, welches in Alkali unlöslich ist, krystallinisch ab, und die Lösung war zum Schluss nur schwach bräunlich gefärbt.

Nach Entfernung der Mutterlauge wurde die feste Masse mit stark verdünnter Natronlauge nochmals verrieben, um etwa unverändertes Trichlorpurin, oder andere saure Körper zu entfernen, dann abermals filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 4 g. Um das schwach braungelbe Product zu reinigen, wurde dasselbe zuerst ungefähr mit der gleichen Gewichtsmenge kaltem Aceton ausgelaugt, wobei etwa ¼ der Menge mit dem grössten Theil der gefärbten Stoffe in Lösung ging. Der Rückstand wurde aus ungefähr der 10-fachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_3N_4Cl$ .

Procente: C 30.31, H 1.26.

Gef. » » 30.32, » 1.42.

Die Substanz, welche aus kleinen Nadelchen bestand und den ganz unregelmässigen Schmelzpunkt 145–165° zeigte, ist ein Gemisch von 7-Methyltrichlorpurin und 9-Methyltrichlorpurin. Eine kleine Menge des letzteren lässt sich isoliren, wenn man das nicht aus Alkohol umkrystallisirte Rohproduct mit ungefähr 10 Theilen kaltem Aceton auslaugt, wobei es als schwer löslicher Rückstand bleibt. Nach dem Umkrystallisiren zeigte eine Probe der Krystalle den Schmp. 174° (corr. 177°) und nach der Umwandlung in das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin<sup>1)</sup> den Schmp. 274° (corr. 284°).

Der grösste Theil der beiden isomeren Verbindungen bildet aber ein Gemisch, dessen Trennung durch Krystallisation mir nicht gelang. Ihr Nachweis wurde deshalb durch Verwandlung in die entsprechenden Harnsäuren geführt.

<sup>1)</sup> Diese Verwandlung, welche von mir noch nicht beschrieben wurde, findet beim Abdampfen der Substanz mit 20-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade ziemlich rasch statt.

Vierstündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 auf 125° genügte, um die Chlorverbindungen völlig in die Harnsäuren überzuführen. Letztere blieben beim Verdampfen der Säure als wenig gefärbte, krystallinische Masse zurück. Zur Trennung derselben wurde das mit kaltem Wasser gewaschene Gemenge mit der 100-fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei die ziemlich leicht lösliche 7-Methylharnsäure völlig ausgelaugt wird. Der Rückstand wurde in Alkali gelöst, mit Thierkohle entfärbt, mit Salzsäure wieder ausgefällt und analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4O_3$ .

Procente: C 39.55, H 3.29.

Gef. » » 39.08, » 3.60.

Die Substanz, deren Menge 40 pCt. des angewandten Trichlor-methylpurins betrug, zeigte die Eigenschaften der 9-Methylharnsäure. Um sie vollends damit zu identificiren, wurde sie noch durch Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid in das 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin übergeführt, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 274° lag.

Die beim Auskochen mit Wasser in Lösung gegangene 7-Methylharnsäure schied sich beim Erkalten krystallisirt ab. Ihre Menge betrug ungefähr 20 pCt. des angewandten Methyltrichlorpurins. Das Präparat gab das hübsch krystallisirende Ammoniumsalz, aber es war trotzdem nicht möglich, die Verbindung durch Umkrystallisiren so rein zu erhalten, dass sie völlig die äusseren Kennzeichen der 7-Methylharnsäure zeigte. Um deshalb den endgiltigen Beweis für ihre Identität mit der letzteren zu erlangen, habe ich das Präparat noch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Sarkosin umgewandelt. Das letztere schmolz nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol von 208° bis 210° und zeigte auch die sonstigen äusseren Merkmale des Sarkosins.

Bei diesen Veruchen bin ich von Hrn. Dr. P. Hunsalz auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

**408. Emil Fischer: Synthese des Hypoxanthins, Xanthins, Adenins und Guanins.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem die nahen Beziehungen der Xanthinbasen zu der Harnsäure bei ihren Methylderivaten experimentell festgestellt waren<sup>1)</sup>, durfte man von neuem hoffen, dass es gelingen werde, die so lange und so oft vergeblich versuchte Verwandlung der Harnsäure in die oben genannten Basen auszuführen. Rascher, als ich erwartet hatte, ist die Lösung des Problems, welche ich schon vor einem halben Jahre ankündigen konnte<sup>2)</sup>, ermöglicht worden durch die Auffindung des Trichlorpurins. In demselben ist glücklicher Weise die Haftenergie der drei Chloratome eine ganz andere, als bei den früher von mir studirten Methyltrichlorpurinen. Während die letzteren bei der Einwirkung von Basen mit grosser Leichtigkeit das in der Stellung 8 befindliche Halogen verlieren<sup>3)</sup> und deshalb für die Darstellung von Xanthinstoffen nicht geeignet sind, ist im Trichlorpurin gerade dieses Halogen, soweit es sich um die Wirkung von Basen handelt, besonders fest gebunden. In Folge dessen lassen sich die beiden anderen Chloratome in beliebiger Weise durch Sauerstoff oder Amid ersetzen und durch nachträgliche Reduction dann auch das in Stellung 8 befindliche Halogen mit Wasserstoff vertauschen. So können dann zahlreiche der Xanthinreihe angehörige Stoffe gewonnen werden, von welchen ich selbstverständlich die oben genannten vier natürlichen Basen am genauesten bearbeitet habe.

Für Hypoxanthin und Adenin sind die Synthesen so einfach und ergiebig, dass ich sie selbst für Laboratoriumsversuche allen bekannten Darstellungsmethoden vorziehe.

**Verwandlung des Trichlorpurins in Hypoxanthin.**

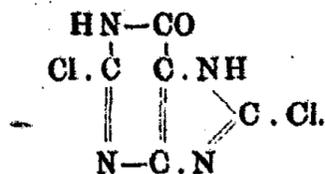
Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt ist, bildet das Trichlorpurin zum Unterschied von den beiden isomeren Methylderivaten Alkalisalze, welche gegen überschüssiges Alkali bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind. Erst beim längeren Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit findet die Abspaltung von Halogen statt, und zwar erfolgt dieselbe entweder ausschliesslich oder doch ganz über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3135 und 2480; 30, 549.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 554.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1846.

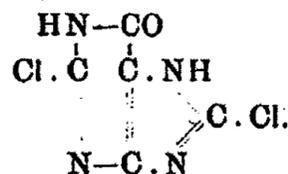
wiegend an der Stelle 6. Das resultirende Product ist also das 6-Oxy-2.8-dichlorpurin:



Dasselbe kann auch Dichlorhypoxanthin genannt werden, denn durch Reduction mit Jodwasserstoff wird es glatt in Hypoxanthin verwandelt.

Da bei dem Vergleich des künstlichen Products mit der natürlichen Base sich nicht unerhebliche Widersprüche zwischen meinen Beobachtungen und den älteren Angaben zeigten, so habe ich als neues diagnostisches Mittel die Verwandlung des Hypoxanthins in das von Krüger <sup>1)</sup> schon dargestellte Dimethylhypoxanthin, dessen physikalische Eigenschaften viel prägnanter sind, benutzt und dadurch die Identität der Producte aus Trichlorpurin, Adenin und Fleischextract sicher nachweisen können.

6-Oxy-2.8-dichlorpurin oder Dichlorhypoxanthin<sup>2)</sup>,



10 g trocknes Trichlorpurin werden in 140 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) gelöst und 3 Stunden auf 100° erwärmt. Es ist dabei vorthellhaft, den Zutritt der Luft zu beschränken. Die Flüssigkeit färbt sich schwach rosa. Wird dieselbe nach beendeter Operation mit Salzsäure übersättigt, so krystallisirt alsbald das neue Product in feinen, röthlich gelb gefärbten Nadeln, welche meist zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind. Dieselben werden nach 12-stündigem Stehen in der Kälte filtrirt. Die Ausbeute betrug 80 pCt. des Trichlorpurins. Für die völlige Reinigung diente das Kaliumsalz. Um dasselbe zu bereiten, löst man in der für 1 Mol. berechneten Menge 1/2-Normal-Kalilauge unter Erwärmen, filtrirt von einem geringen Rückstand und kühlt auf 0° ab, wobei das Salz in feinen

<sup>1)</sup> Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 436.

<sup>2)</sup> Bezüglich der Nomenclatur für die hier und in den vorhergehenden Abhandlungen (vergl. auch diese Berichte 30, 1839, 1846) beschriebenen Purinderivate verweise ich auf meinen früheren Vorschlag (diese Berichte 30, 557). Entsprechend den Beschlüssen des Genfer Congresses sind die Substituenten nach dem Atomgewicht der unmittelbar am Purinkern haftenden Elemente geordnet.

Nadeln ausfällt, sodass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gerstet. Dasselbe wird scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, dann in warmem Wasser gelöst, die röthliche Flüssigkeit durch Kochen mit wenig Thierkohle entfärbt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Dann krystallisirt das Dichlorhypoxanthin in völlig farblosen, schönen Nadeln. Bei dieser Reinigung bleibt ungefähr die Hälfte des Dichlorhypoxanthins in der Mutterlauge des Kaliumsalzes. Dasselbe lässt sich aber durch Ansäuern grösstentheils daraus zurückgewinnen. Für die Analyse wurde das aus dem Kaliumsalz gewonnene farblose Präparat nochmals in heissem Alkohol gelöst, nach Zusatz von Wasser durch Verdampfen des Alkohols wieder abgetrennt und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_2Cl_2ON_4$ .

Procente: C 29.27, H 0.97, N 27.31, Cl 34.63.

Gef. » » 29.05, » 1.14, » 27.09, » 34.21.

Im Capillarrohr erhitzt färbt sich die Verbindung über 350° braun. In kochendem Wasser ist sie etwas schwerer löslich, als Hypoxanthin selbst. Sie verlangt davon ungefähr 100 Theile zur Lösung und krystallisirt dann daraus in der Kälte langsam in farblosen, hübschen Nadeln. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt die Carbonate. Sehr viel leichter ist die Verbindung in heissem Alkohol löslich. Das in Wasser leicht lösliche Ammoniaksalz wird beim Einkochen sehr schwer zerlegt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus der heissen Lösung in überschüssigem Barytwasser beim Erkalten in schönen, feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als farbloser, amorpher Niederschlag und ist in überschüssigem Ammoniak recht schwer löslich.

Warme Salzsäure löst die Verbindung ziemlich schwer, Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 dagegen ziemlich leicht. Beim Kochen mit letzterer wird sie allmählich oxydirt und die Lösung giebt dann beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Murexidfärbung.

#### Hypoxanthin.

Für die Darstellung der Base kann die rohe Dichlorverbindung benutzt werden. Man übergiesst dieselbe mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht), wobei sie sich zusammenballt, fügt gepulvertes Jodphosphonium hinzu und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Reduction ungefähr  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde in Anspruch nimmt. Eventuell ist es nöthig, die zusammengeballte Masse durch Verreiben zu zerkleinern. Der grössere Theil der Substanz geht dabei in Lösung, während eine dunkle Jodverbindung übrig bleibt. Man erwärmt schliesslich bei Gegenwart von Jodphosphonium, bis auch diese verschwunden und eine farblose Flüssigkeit entstanden ist.

Beim Erkalten krystallisirt das Jodhydrat des Hypoxanthins, welches in kaltem concentrirtem Jodwasserstoff schwer löslich ist. Da aber doch ein Theil desselben in Lösung bleibt, so ist es bequemer, die ganze Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in warmem Wasser zu lösen und mit Ammoniak zu übersättigen. Hierbei fällt das Hypoxanthin schon zum grössten Theil aus. Man verdampft den Ueberschuss des Ammoniaks, lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Thierkohle.

Das so gewonnene, ganz farblose, krystallinische Pulver wurde für die Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_4N_4O$ .

Procente: C 44.11, H 2.94, N 41.17.

Gef. » » 44.03, » 3.04, » 41.09.

Das synthetische Hypoxanthin scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung als farbloses krystallinisches Pulver ab. Es verlangte zur Lösung 69.5 Theile siedendes Wasser. Für die Ermittlung dieses Werthes war die fein gepulverte Substanz mit einer ungenügenden Menge ausgekochten Wassers in einem Kolben aus Resistenzglas  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht. Strecker<sup>1)</sup> giebt für die Löslichkeit des natürlichen Hypoxanthins in heissem Wasser 1 : 78 an. Auf die kleine Differenz lege ich keinen Werth, da kleine Verunreinigungen und auch die Ausführung der Operation bei den Löslichkeitsbestimmungen der Purinkörper sehr leicht solche Unterschiede zur Folge haben. Die Löslichkeit in kaltem Wasser wird von Strecker zu 1 : 300 angegeben. In diesem Punkte weichen meine Beobachtungen stark ab. Die Löslichkeit in Wasser von 19° fand ich 1 : 1415 und bei 23° 1 : 1370. In beiden Fällen war die Lösung hergestellt durch 5-stündiges kräftiges Schütteln von fein gepulvertem Hypoxanthin mit einer ungenügenden Menge reinen Wassers. Bei einem aus Adenin dargestellten Präparate, welches aber nicht ganz so rein war wie das synthetische, war bei 19° die Löslichkeit 1 : 1330. Es verdient bemerkt zu werden, dass Scherer<sup>2)</sup>, der Entdecker des Hypoxanthins, die Löslichkeit in kaltem Wasser 1 : 1090 gefunden hat. Das würde mit dem von mir beobachteten Werthe leidlich übereinstimmen, aber Scherer hat andererseits die Löslichkeit in warmem Wasser 1 : 180, also viel zu gering gefunden. Ich bin nicht in der Lage, diese Differenzen erklären zu können. Sie verlieren aber auch ihre Bedeutung, da die nachfolgenden Versuche die Identität des künstlichen Hypoxanthins mit dem natürlichen Product ausser Zweifel stellen. Das synthetische Hypoxanthin giebt in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat geradeso wie die natürliche Verbindung einen farblosen, amorphen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 108, 131.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 73, 331.

Seine schwefelsaure Lösung blieb nach Zusatz eines Tropfens Permanganat bei Zimmertemperatur länger, als eine halbe Stunde roth gefärbt und wurde erst ganz allmählich farblos. Das stimmt mit der Angabe von Kossel <sup>1)</sup> überein, dass das natürliche Hypoxanthin durch vorsichtige Behandlung mit Permanganat gereinigt werden könne.

Kossel theilt ferner mit, dass das Hypoxanthin ähnlich dem Adenin nach der Reduction mit Zink und Salzsäure auf Zusatz von Natronlauge eine Rothfärbung zeige. Ich werde diese Erscheinung bei der Beschreibung des künstlichen Adenins unten näher schildern. Die Purpurfärbung zeigt sich hier bereits im Anfang der Reduction sehr schön. Bei dem künstlichen Hypoxanthin trat die gleiche Färbung ebenfalls schon in saurer Lösung, aber sehr viel schwächer als beim Adenin auf, und auch nach dem Uebersättigen mit Alkali war die Färbung lange nicht so intensiv wie beim Adenin.

Da mir die vorstehenden Beobachtungen für die sichere Identificirung von künstlichem und natürlichem Hypoxanthin nicht ausreichend erschienen, so wurde noch die Ueberführung in das leichter erkennbare Dimethylhypoxanthin zu Hilfe gezogen. Ich habe aber den Versuch aus Bequemlichkeitsgründen mit dem Dichlorhypoxanthin ausgeführt, weil das Resultat ja die gleiche Beweiskraft hat.

#### Dimethyldichlorhypoxanthin.

2 g Dichlorhypoxanthin, welches durch das Kaliumsalz gereinigt war, wurden mit 19,8 cem Normal-Kalilauge und 3 g Jodmethyl in geschlossenem Rohr während zwei Stunden bei 80° fortwährend mechanisch bewegt. Höhere Temperatur ist schädlich. Schon während der Operation schieden sich schöne Nadeln ab, und gegen Ende färbte sich die Lösung durch Jod schwach braun. Sie wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge schwach übersättigt und filtrirt. Die Ausbeute an unlöslichem Product betrug 1,4 g. Dasselbe wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7Cl_2H_5N_4O$ .

Procente: C 36.05, H 2.58, Cl 30.47.

Gef. » » 36.04, » 2.63, » 30.72.

Die ganz farblose, aus hübschen Nadeln bestehende Substanz zeigte keinen constanten Schmelzpunkt. Derselbe lag zwischen 240° und 250° und ging nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser auf 245 – 255° (corr. 252 – 263°). Da das Schmelzen ohne Zersetzung stattfindet, so liegt auch hier der Verdacht nahe, dass das Präparat nicht einheitlich, sondern ebenso wie das Methylierungsproduct des Trichlorpurins ein Gemisch von zwei Isomeren ist. Für

<sup>1)</sup> Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 426.

den beabsichtigten Zweck ist das aber gleichgültig. Von siedendem Wasser verlangt das Präparat ungefähr 250 Theile zur Lösung. In heissem Alkohol ist es leichter löslich und noch leichter wird es von warmem Chloroform aufgenommen. In verdünnten Alkalien ist es nicht löslicher, als in Wasser.

#### Reduction des Dimethyldichlorhypoxanthins.

Schüttelt man die fein gepulverte Chlorverbindung mit der zehnfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und überschüssigem gepulvertem Jodphosphonium unter gleichzeitiger Kühlung mit kaltem Wasser, so vollzieht sich die Reduction bei Zimmertemperatur in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Man verdampft dann die Lösung auf dem Wasserbade und später nach Zusatz von Wasser nochmals im Vacuum bei  $50^{\circ}$ , um den Jodwasserstoff möglichst zu entfernen. Dabei bleibt das Jodhydrat als hübsch krystallisirte Masse zurück. Ob das Product einheitlich ist, weiss ich ebenso wenig wie bei dem Ausgangsmaterial. Jedenfalls sind darin grosse Mengen des einen von Krüger isolirten Dimethylhypoxanthins enthalten. Zur Isolirung diente die charakteristische Verbindung mit Jodnatrium. Um dieselbe zu gewinnen, wurde die Lösung des Jodhydrats mit reiner Natronlauge neutralisirt und bis zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und aus heissem 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz zeigte genau die von Krüger angegebenen Eigenschaften. Die Bestimmung des Krystallwassers und des Natriums ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O \cdot NaJ + 3H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  14.67.  
 Gef. » » 15.30.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O \cdot NaJ$ .  
 Procente:  $Na$  7.32.  
 Gef. » » 7.47.

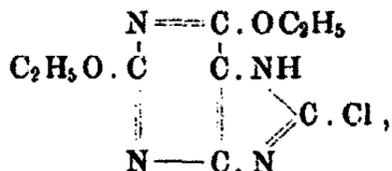
Für das aus der Jodnatriumverbindung in Freiheit gesetzte synthetische Dimethylhypoxanthin fand ich den bis jetzt unbekanntten Schmelzpunkt  $244 - 246^{\circ}$  (corr.  $251 - 253^{\circ}$ ). Es stimmte darin ebenso wie in den übrigen Eigenschaften mit der Base überein, welche ich aus der mir von Hrn. Krüger zur Verfügung gestellten Jodnatriumverbindung bereitet habe. Da das von Krüger bei seinen Arbeiten verwendete Hypoxanthin ausschliesslich aus Adenin gewonnen war, so habe ich endlich auch noch ein natürliches Hypoxanthin, welches von der Firma E. Merk in Darmstadt bezogen und aus Fleischextract dargestellt war, zum Vergleich herangezogen.

Dasselbe gab bei der Methylierung die gleichen Resultate, d. h. die Krüger'sche Jodnatriumverbindung und ferner daraus die bei 244—246° (corr. 251—253°) schmelzende Base.

Ich halte es deshalb für zweifellos, dass das natürliche Hypoxanthin, ferner das aus Adenin entstehende Product und endlich die von mir synthetisch bereitete Verbindung identisch sind.

#### Synthese des Xanthins.

Während die Wirkung des wässrigen Alkalis auf das Trichlorpurin bei 100° nur bis zum Dichlorhypoxanthin führt und selbst bei 130° nur langsam weiter geht, lassen sich durch Natriumaethylat in alkoholischer Lösung leicht zwei Halogene aus dem Trichlorpurin ablösen. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht hierdurch ein Monoaethoxydichlorpurin, welches durch Reduction mit Jodwasserstoff auch in Hypoxanthin verwandelt wird und deshalb die Aethoxygruppe gleichfalls in der Stellung 6 enthält. Durch Erhitzen mit überschüssigem Natriumaethylat auf 100° geht diese Verbindung dann in das 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurin,



über. Letzteres kann auf zwei verschiedenen Wegen in Xanthin verwandelt werden: entweder direct durch Reduction mit Jodwasserstoff, wobei die beiden Aethyl und das Chlor gleichzeitig entfernt werden, oder durch Erwärmen mit starker Salzsäure. Dabei entsteht zuerst Chlorxanthin, welches nachträglich wiederum durch Jodwasserstoff in Xanthin verwandelt wird.

Für die Identificirung des künstlichen Xanthins mit der natürlichen Base schien mir gleichfalls der blosse Vergleich der physikalischen Eigenschaften und der üblichen Reactionen nicht genügend. Ich habe deshalb noch die Verwandlung in das viel leichter erkennbare Caffein hinzugefügt und für diesen Zweck das Chlorxanthin benutzt, bei welchem die Methylierung sich glatter vollzieht, als bei dem Xanthin selbst.

Schon vor 13 Jahren ist von Hrn. A. Gautier<sup>1)</sup> eine Synthese des Xanthins aus Blausäure angegeben worden, welche aber in der Geschichte dieser Base keine grosse Rolle gespielt hat, weil die

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. Paris 42, 142.

Angaben des Autors nicht alle Zweifel an der Identität seines Productes mit der natürlichen Verbindung beseitigen konnten.

In jüngster Zeit hat Hr. Sundwick<sup>1)</sup> andere Versuche zur Umwandlung der Harnsäure in Xanthinstoffe beschrieben; aber der endgültige Beweis, dass er Xanthin wirklich erhalten habe, ist auch ihm noch nicht gelungen. Dass meine Versuche nicht im geringsten von der Arbeit des Hrn. Sundwick beeinflusst waren, geht schon aus dem Umstande hervor, dass ich bereits vor einem halben Jahre, also lange vor der Einsendung der Sundwick'schen Abhandlung an die Redaction der Zeitschrift für physiologische Chemie, das Gelingen der Xanthin- und Adenin-Synthese im Anschluss an die ausführlichen Betrachtungen über die Constitution dieser Basen angekündigt habe. Nur die Rücksicht auf die practische Verwerthung der hierbei benutzten Methoden, welche die Firma C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim übernahm, hat die ausführliche Mittheilung der Resultate bis jetzt verzögert.



Fügt man zu einer auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung von 1.2 g Natrium in 30 ccm Alkohol eine rasch abgekühlte Lösung von 4 g trockenem Trichlorpurin in 20 ccm Alkohol, welche in der Regel schon wieder Krystalle abgeschieden hat, so entsteht eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit, welche sich spontan auf etwa 30° erwärmt und bald durch Abscheidung von Chlornatrium trübe wird. Man lässt die Mischung 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser zu und übersättigt mit Essigsäure. Wird aus der klaren gelben Flüssigkeit der Alkohol im Vacuum abgedampft, so scheidet sich das Aethoxydichlorpurin in langen, sehr biegsamen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Etwa unverändertes Trichlorpurin bleibt dabei in Lösung, weil seine Natriumverbindung durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 85 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Benzol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}$ .

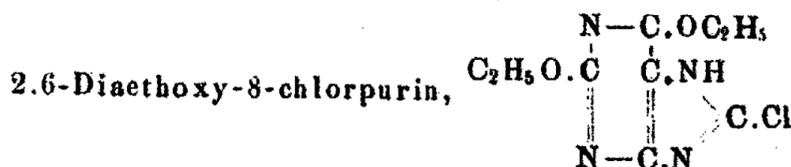
Procente: C 36.05, H 2.57, Cl 30.47.

Gef. » » 35.99, » 2.58, » 30.29.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 476.

Das Aethoxydichlorpurin sintert gegen  $190^{\circ}$  und schmilzt vollständig bei  $199-200^{\circ}$  (corr.  $203-204^{\circ}$ ) unter Zersetzung. Es löst sich in heissem Alkohol und Aceton sehr leicht, in heissem Wasser dagegen sehr schwer. Aus heissem Benzol krystallisiert es beim Abkühlen in farblosen verfilzten Nadeln.

Durch Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 wird die Verbindung in Hypoxanthin verwandelt. Die Reduction wurde unter Zusatz von Jodphosphonium erst bei Zimmertemperatur, zuletzt auf dem Wasserbade ausgeführt und das Hypoxanthin in der früher beschriebenen Weise isolirt. Die Ausbeute war sehr gut. Das Product wurde noch durch die Bestimmung der Löslichkeit in heissem Wasser identificirt.



10 g Trichlorpurin werden mit einer concentrirten Lösung von 10 g Natrium in absolutem Alkohol im geschlossenen Gefäss 3 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium eintritt. Man verdampft dann den Alkohol grösstentheils auf dem Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit Wasser und übersättigt die gelbe Lösung mit Essigsäure. Dabei scheidet sich eine voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse ab, welche nach dem Erkalten filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute betrug ungefähr 80 pCt. vom Trichlorpurin. In der Mutterlauge ist in Folge des Alkoholgehaltes noch eine kleine Menge desselben Körpers enthalten. Das Rohproduct besteht zum allergrössten Theil aus dem 2.6-Diäthoxy-8-chlorpurin, enthält aber noch eine kleine Beimengung, deren Natur nicht festgestellt wurde, welche aber dadurch charakterisirt ist, dass sie bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nicht Xanthin, sondern einen die ammoniakalische Silberlösung reducirenden Körper liefert. Die Reinigung des Diäthoxychlorpurins gelingt leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus etwa 16 Theilen siedendem Aceton. Beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$  fällt die Verbindung zum grössten Theil in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln aus, während der erwähnte Fremdkörper in der Mutterlauge bleibt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 60 pCt. des Trichlorpurins. Für die Analyse wurde es bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{ClO}_2$ .

Procente: C 44.53, H 4.55, N 23.09, Cl 14.64.

Gef. » » 44.71, » 4.67, » 23.33, » 14.40.

Die Substanz hat ebensowenig wie die Monoäthoxyverbindung einen scharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bereits gegen  $190^{\circ}$  und

schmilzt gegen  $205^{\circ}$  (corr.  $209^{\circ}$ ), aber unscharf und unter Gasentwicklung. In warmem Alkohol ist sie sehr leicht, in Benzol dagegen schwer löslich. Von kochendem Wasser sind nach einer rohen Bestimmung etwa 1000 Theile erforderlich. In Alkalien, Ammoniak und Barytwasser ist sie leicht löslich.

#### Ueberführung des 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurins in Xanthin.

Die Diäthoxyverbindung löst sich in der 10-fachen Gewichtsmenge farblosem Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.96) bei Zimmertemperatur leicht auf und alsbald beginnt die Reduction. Man fügt einen Ueberschuss von fein gepulvertem Jodphosphonium zu und befördert die Wirkung desselben durch dauerndes Schütteln. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden ist bei kleineren Mengen die Reaction beendet und eine fast farblose Lösung entstanden. Dieselbe enthält wahrscheinlich das zunächst gebildete Diaethoxypurin. Da dasselbe aber durch die starke Säure auch schon in der Kälte langsam gespalten wird, so fällt bei Verarbeitung von grösseren Mengen schon während der Reduction das jodwasserstoffsäure Xanthin theilweise aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollzieht sich diese Verwandlung vollständig, und es entsteht ein dicker Krystallbrei desselben Salzes. Man verdampft, ohne zu filtriren, auf dem Wasserbade zur Trockne und zerlegt das zurückbleibende Jodhydrat durch Zusatz von Ammoniak. Wenn der Ueberschuss des letzteren verdampft ist, verdünnt man wieder mit Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Xanthin. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Reinigung wurde dasselbe in warmem verdünntem Ammoniak gelöst, durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgetrennt und für die Analyse bei  $120^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_9$ .

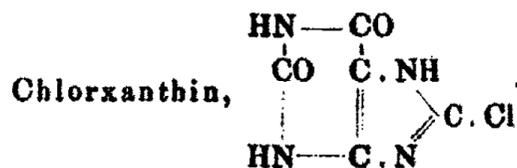
Procente: C 39.47, H 2.63, N 36.83.

Gef. » » 39.43, » 2.79, » 36.54.

Das synthetische Xanthin ist ein ganz farbloses krystallinisches Pulver, welches alle Reactionen der natürlichen Verbindung zeigte.

In ammoniakalischer Lösung gab es mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag, welcher sich beim kurzen Kochen nicht färbte. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 auf dem Wasserbade verdampft hinterliess es einen Rückstand, der durch Wasser gelb wurde, sich in Natronlauge mit stark gelbrother Farbe löste, welche beim Erhitzen in violettroth überging. Aus verdünnter heisser Salpetersäure schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirtes Nitrat ab, welches dasselbe Aussehen wie Xanthinnitrat besaass.

Mit Chlorwasser behandelt gab das künstliche Product sehr schön die Murexidreaction<sup>1)</sup>.



Wird das gepulverte 2.6-Diaethoxy-8-chlorpurin mit der fünffachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es erst völlig in Lösung, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des sehr schwer löslichen 2.6-Dioxy-8-chlorpurins (Chlorxanthins). Die Zersetzung ist nach einer halben Stunde beendet. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wird das Product filtrirt und zur völligen Reinigung in das Ammoniumsalkal verewandelt. Man löst zu dem Zweck in warmem, sehr verdünntem wässrigem Ammoniak. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz entweder

<sup>1)</sup> Der Nachweis des Xanthins durch Umwandlung in Murexid mit Chlorwasser und Salpetersäure wird in den Lehrbüchern noch immer als Weidel's Reaction bezeichnet, obschon Weidel dieselbe nur für Hypoxanthin angegeben hat (1871, Ann. d. Chem. 158, 365). Diese Base giebt aber im reinen Zustand nach der Beobachtung von Kossel (1882, Zeitschrift für physiologische Chemie 6, 426) die Reaction nicht, dagegen ist sie, wie Kossel bei dieser Gelegenheit hinzufügt, für das Xanthin zutreffend. Kossel hat nicht den Anspruch erhoben, dass die Probe neu sei. In der That ist dieselbe schon im Jahre 1849 beim Caffein von Rochleder beobachtet, mit dem kleinen Unterschiede, dass er die gänzlich überflüssige Salpetersäure wegliess und die Verwandlung der Base durch Chlor oder Salzsäure und chlorsaures Kalium oder Königswasser bewerkstelligte. Aber auch Rochleder fusste schon auf einer älteren Beobachtung von Stenhouse, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Caffein unter gewissen Bedingungen eine zur Murexidfärbung befähigte Substanz erhalten hatte. Nachdem ich dann die Homologie von Xanthin und Caffein nachgewiesen hatte (diese Berichte 15, 458), lag es nahe, die Rochleder'sche Caffein-Probe auch auf das Xanthin zu übertragen. Ich habe das gethan, indem ich zeigte, dass das Xanthin durch Chlor in Alloxan verwandelt wird und gleichzeitig mit Kossel die Verwandlung in Murexid als charakteristische Reaction des Xanthins angab. (1882, Ann. Chem. 215, 310.) Die Probe wird am bequemsten in der von mir angegebenen Weise, Kochen einer kleinen Menge des fein gepulverten Xanthins mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat, dann vorsichtiges Verdampfen der Flüssigkeit auf Platinblech und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniaklösung bewerkstelligt. Selbstverständlich lässt sich das Xanthin so nicht von den zahlreichen anderen Purinkörpern unterscheiden, welche die gleiche Reaction zeigen. Ich habe bei meinen Versuchen in der Purinreihe keine Erscheinung so regelmässig verfolgt, als gerade diese Fähigkeit der Murexidbildung, weil sie häufig eine scharfe Unterscheidung zwischen isomeren oder sonst sehr ähnlichen Substanzen gestattet.

in kleinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Formen oder bei langsamem Abkühlen in kleinen, hübsch ausgebildeten, scheinbar rechtwinkligen Tafeln. Es lässt sich aus warmem, sehr verdünntem Ammoniak leicht umkrystallisiren und löst sich auch in reinem heissem Wasser. Säuren fällen daraus das Chlorxanthin als farbloses, körniges, undeutlich krystallinisches Pulver, welches für die Analyse bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $C_5H_3ClN_4O_4$ .

Procente: C-32.17, H 1.61, Cl 19.03.

Gef. » » 32.21, » 1.82, » 18.43.

Das Chlorxanthin verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser, Alkohol und Eisessig ist es sehr schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich langsam als undeutlich krystallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroskop als kugelige oder knollige Aggregate erscheint. In concentrirter Schwefelsäure ist es ziemlich leicht löslich und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Kochende starke Salzsäure löst es recht schwer, und nach dem Erkalten scheiden sich daraus langsam recht hübsche, spiessförmig oder keulenartig aussehende Krystalle ab, welche meist zu Drusen vereinigt sind (wahrscheinlich Hydrochlorat). Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus überschüssiger Kalilauge in äusserst feinen, biegsamen Nadeln, welche meist kugelförmig verwachsen sind. Viel schwerer löslich ist das zuvor erwähnte Ammoniumsalz. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag. Hat man einen Ueberschuss von Silberlösung für die Fällung angewandt, so schwärzt sich derselbe beim Kochen. Von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird das Chlorxanthin rasch gelöst, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen sehr stark die Murexidreaction, enthält mithin zweifellos Alloxan. Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium wird das Chlorxanthin in der Wärme zu Xanthin reducirt.

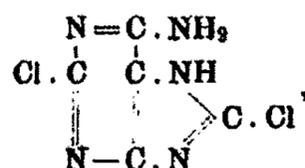
#### Verwandlung des Chlorxanthins in Chlorcaffein.

Dieselbe gelingt verhältnissmässig leicht in alkalischer Lösung mit Jodmethyl. 2 g Chlorxanthin wurden in 32.5 ccm Normal-Kalilauge (3 Mol.) gelöst und nach Zusatz von 5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr 2 Stunden bei 80° geschüttelt. Während der Operation schied sich das Chlorcaffein in Nadeln aus. Die Flüssigkeit reagirte zum Schluss schwach sauer. Nach dem Erkalten wurde das Product filtrirt und mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge ausgelaugt, wobei eine kleine Menge eines Productes entfernt wird, welches beim Ansäuern wieder ausfällt, aus heissem Wasser in feinen Nadeln kry-

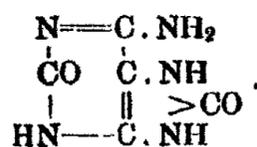
stallisirt und gegen 300° ohne Gasentwicklung schmilzt. Seine Menge reichte nicht für die Analyse aus. Die Ausbeute an so gereinigtem Chlorcaffein betrug 1.2 g. Dasselbe besass nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den richtigen Schmelzpunkt. Zur völligen Identificirung wurde es einerseits in Aethoxy- und Hydroxy-Caffein, andererseits durch Reduction in Caffein übergeführt, welche alle drei den richtigen Schmelzpunkt hatten.

#### Synthese des Adenins.

Starkes wässriges Ammoniak wirkt unter denselben Bedingungen wie Alkali auf das Trichlorpurin. Auch hier wird das in Stellung 6 befindliche Halogen abgelöst, aber nicht durch Sauerstoff, sondern durch Amid ersetzt. Das Product ist also ein 6-Amino-2.8-dichlorpurin,



welches wegen seiner Beziehungen zum Adenin auch Dichloradenin genannt werden kann. Aus dieser Chlorverbindung lässt sich das Halogen in mannigfacher Art ablösen. Durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht daraus ganz glatt das mit dem natürlichen Adenin identische 6-Aminopurin. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 120° verliert das 6-Amino-2.8-dichlorpurin ebenfalls sein gesamtes Halogen, tauscht dafür aber Hydroxyl ein und es entsteht das 6-Amino-2.8-dioxypurin,

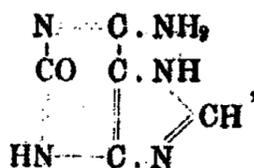


Diese Verbindung ist isomer mit dem früher beschriebenen 2-Amino-6.8-dioxypurin<sup>1)</sup> und ihre Kenntniss ist, wie ich später auseinander setzen werde, für die Beurtheilung der Constitution des Adenins sehr werthvoll gewesen.

Bei blossem Kochen mit Salzsäure verliert das 6-Aminodichlorpurin nur ein Chloratom, und noch leichter erreicht man den gleichen Zweck durch Erhitzen mit Natriumäthylat. In letzterem Falle ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 570.

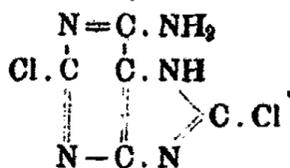
steht das 6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin, welches durch Jodwasserstoff in 8-Amino-2-oxypurin,



verwandelt wird. Diese Base ist isomer mit dem Guanin.

Endlich habe ich noch die Methylierung des Dichloradenins untersucht und festgestellt, dass dieselbe im Wesentlichen ebenso verläuft wie beim Adenin und als Hauptproduct das 9-Methylderivat liefert.

6-Amino-2,8-dichlorpurin (Dichloradenin),



Das reine getrocknete Trichlorpurin wird mit der 10-fachen Menge wässrigen Ammoniaks, welches bei Zimmertemperatur gesättigt ist, im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 100° erhitzt. Zunächst geht die Verbindung als Ammoniaksalz in Lösung und wird dann fast quantitativ in die Aminoverbindung verwandelt. Lässt man die Lösung erkalten und längere Zeit stehen, so scheidet sich das Ammoniumsalz der letzteren theilweise in schönen, farblosen Prismen ab. Zur Isolirung des Aminodichlorpurins ist es aber zweckmässiger, die ammoniakalische Lösung direct auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Dabei wird das Ammoniaksalz zerlegt, und das Aminodichlorpurin fällt schon während der Operation krystallinisch aus. Der trockne Rückstand wird mit warmem Wasser behandelt, um das Chlorammonium zu entfernen und die schwer lösliche Aminoverbindung abfiltrirt. Die Ausbeute beträgt etwa 95 pCl. der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird das Product in ungefähr 200 Theilen siedendem Alkohol gelöst und die etwas eingedampfte Flüssigkeit abgekühlt. Dabei scheiden sich mikroskopisch kleine, meist sternförmig vereinigte Nadeln ab, welche für die Analyse bei 130° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{Cl}_2$ .

Procente: C 29.41, H 1.47, N 34.31, Cl 34.81.

Gef. » » 29.51, » 1.57, » 34.16, » 34.86.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr färbt sie sich über 300° allmählich braun. Von heissem Wasser verlangt sie mehr, als 2000 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Erkalten sehr bald in mikroskopisch kleinen, meist sternförmig ver-

einigten Nadeln. Von heissem Alkohol sind ungefähr 200 Theile erforderlich und in heissem Aceton ist sie noch schwerer löslich. Die Basicität ist nur gering. In Folge dessen wird sie von sehr verdünnten Mineralsäuren nur schwierig aufgenommen. In reichlicher Menge aber löst sie sich in heisser 15-procentiger Salzsäure oder 25-procentiger Salpetersäure resp. Schwefelsäure. Hat man nur kurze Zeit gekocht, so scheiden sich beim Erkalten die betreffenden Salze meist in Nadeln ab. Am schönsten ist von ihnen das Nitrat, welches in der Regel aus feinen Nadeln gebildete Sterne oder Büschel zeigt. Beim längeren Kochen mit den verdünnten Säuren tritt dagegen Zersetzung ein, welche später genauer beschrieben wird.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 zerstört die Verbindung beim Kochen ziemlich rasch.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in starker Lauge aber schwer löslich. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmer Lauge in äusserst feinen, biegsamen, die Natriumverbindung in etwas stärkeren farblosen Nadeln. Das schon erwähnte Ammoniaksalz wird beim Einkochen der wässrigen Lösung zerlegt.

In warmem Barytwasser löst sich die Base ebenfalls leicht. Versetzt man die warme ammoniakalische Lösung mit einer ebenfalls ammoniakalischen Lösung eines Zinksalzes, so fällt bald eine krystallinische Zinkverbindung aus. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen farblosen, amorphen und in der Hitze beständigen Niederschlag, welcher in überschüssigem Ammoniak schwer löslich ist. Aus der warmen salpetersauren Lösung wird durch Silbernitrat eine körnige, undeutlich krystallinische Masse gefällt. Dieselbe löst sich in heisser stärkerer Salpetersäure wieder auf, aber in Folge einer partiellen Zerstörung der Base erfolgt in dieser Flüssigkeit bald die Abscheidung von Chlorsilber.

#### Verwandlung des 6-Amino-2.8-dichlorpurins in Adenin.

Trägt man das gepulverte Aminodichlorpurin in die 10-fache Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) ein, so erwärmt sich die Masse gelinde, es geht ein erheblicher Theil der Aminoverbindung in Lösung, und die alsbald eintretende Reaction giebt sich durch starke Bräunung der Flüssigkeit kund. Man fügt deshalb gepulvertes Jodphosphonium in Ueberschuss zu und schüttelt das Gemisch 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur. Dann ist die Reduction zum allergrössten Theil beendet und das jodwasserstoffsäure Adenin zumeist als schwach gefärbte Krystallmasse ausgeschieden. Man erhitzt jetzt zum Kochen, bis eine klare und fast farblose Lösung entsteht; sollte dabei noch Jodabscheidung stattfinden, so fehlt es an Jodphosphonium. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich grosse farblose Prismen ab, welche auf Glaswolle filtrirt und mit wenig starker Jodwasserstoffsäure

gewaschen werden. Dieselben lassen sich im Vacuum über Natronkalk trocknen und sind wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Mol. Adenin mit 2 Mol. Jodwasserstoff. Durch Wasser werden sie sofort trübe und geben eine stark saure Lösung. Auch die Ausbeute spricht für diese Formel, denn sie betrug 170 pCt. des angewandten Aminodichlorpurins oder für die Formel  $C_5H_5N_5 \cdot 2HJ$  88 pCt. der Theorie. Beim Verdampfen der jodwasserstoffsäuren Mutterlauge erhält man noch eine zweite Krystallisation des Adeninjodhydrats, sodass die Gesamtausbeute fast theoretisch ist.

Aus der warmen, concentrirten, wässrigen Lösung des Salzes wird durch Ammoniak die Base sofort als farblose krystallinische Masse gefällt. Den Rest gewinnt man durch Verdampfen der Mutterlauge und Auslaugen des Rückstandes mit kaltem Wasser. Zur Analyse wurde dieselbe einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei  $120^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5$ .

Procente: C 44.44, H 3.71.

Gef. » » 44.45, » 3.92.

Das Sulfat besass die von Kossel angegebene Zusammensetzung  $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ .

0.4184 g lufttrocknes Salz verloren bei  $120^\circ$  0.0372 g  $H_2O$ .

Analyse: Ber. für  $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  8.94.

Gef. » » 8.89.

0.2182 g getrocknetes Salz gaben 0.1376 g  $BaSO_4$ .

Analyse: Ber. für  $(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  26.62.

Gef. » » 26.52.

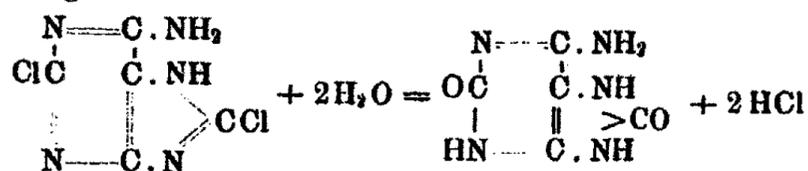
Die bei  $18^\circ$  durch mehrstündiges heftiges Schütteln des fein gepulverten Salzes mit einer ungenügenden Menge Wasser hergestellte Lösung enthielt 1 Theil trocknes Salz in 156 Theilen Wasser, während Kossel die Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1 : 153 angiebt. Obschon diese Daten schon für die Identificirung genügen würden, habe ich doch noch das synthetische Adenin mit einer Probe der natürlichen Base, welche ich der Güte des Hrn. Kossel verdanke, verglichen und keinen Unterschied gefunden. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schieden sich beide Präparate beim Abkühlen in den schon von Krüger<sup>1)</sup> beobachteten, mikroskopischen, vierseitigen Pyramiden ab, welche wasserfrei waren. (Das synthetische Product verlor bei  $130^\circ$  nur 1.8, das natürliche 1.2 pCt. an Gewicht.) Als ferner die Sulfate in der hundertfachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.07 gelöst und mit überschüssigem, fein gekörntem Zink auf dem Wasserbade erhitzt wurden, trat nach einiger Zeit eine schöne Purpurfärbung auf, welche später

<sup>1)</sup> Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 164.

wieder verschwand. Die farblose Lösung gab dann nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Natronlauge langsam die von Kossel<sup>1)</sup> als charakteristisch angeführte Rothfärbung, welche nachher in braunroth überging. Endlich verhielten sich beide Präparate völlig gleich beim Erhitzen. Kossel giebt an, dass das Adenin bei 278° nicht schmelze und sich bei höherer Temperatur sublimiren lasse. Erhitzt man aber rasch im Capillarrohr im Paraffinbade, so tritt zwischen 360° und 365° eine plötzliche Schmelzung und starke Gasentwicklung ein, nachdem vorher eine ganz leichte Bräunung stattgefunden hat.

#### Verhalten des Aminodichlorpurins gegen Säuren und Alkalien.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° verliert das Aminodichlorpurin alles Halogen und verwandelt sich nach der Gleichung

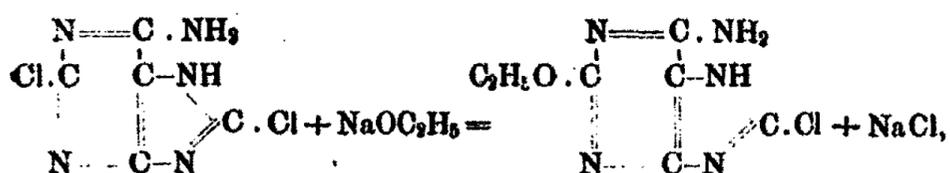


in 6-Amino-2.8-dioxy-purin.

Bei gemässiger Einwirkung der Salzsäure wird dagegen nur ein Chloratom gegen Sauerstoff ausgetauscht. Das findet statt beim einstündigen Erhitzen des Aminodichlorpurins mit der zwanzigfachen Menge 36-procentiger Salzsäure auf 100° oder noch besser beim 3/4-stündigen Kochen mit der zwanzigfachen Menge 20-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler. Im letzteren Falle entsteht schon nach etwa einer halben Stunde eine klare Lösung, und beim späteren Verdampfen derselben auf dem Wasserbade bleibt ein krystallinischer Rückstand, aus welchem man die neue Verbindung durch heisse, etwa 2-procentige Salzsäure auslaugen kann. Die Substanz wurde nicht in reinem Zustand isolirt; da sie aber bei der Reduction mit Jodwasserstoff das unten beschriebene 6-Amino-2-oxypurin giebt, so ist sie zweifellos der Hauptmenge nach 6-Amino-2-oxy-8-chlorpurin. Viel schwerer wird das Aminodichlorpurin von wässrigen Alkalien angegriffen. Es löst sich darin, verändert sich aber beim Erwärmen auf dem Wasserbad nur ausserordentlich langsam. Erst beim 1 1/2 stündigen Erhitzen mit 33-procentiger Kalilauge auf 130°, wobei das zunächst auskrystallisirte Kaliumsalz völlig wieder in Lösung geht, war eine vollständige Zersetzung eingetreten, und beim Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure resultirte ein Product, welches mit

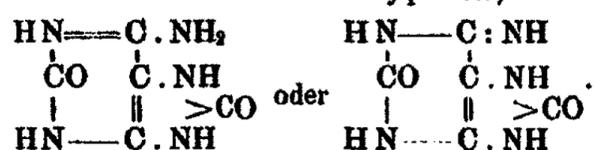
<sup>1)</sup> Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 252.

dem zuvor erwähnten die grösste Aehnlichkeit besass und bei der Reduction mit Jodwasserstoff allem Anschein nach dasselbe Amino-oxypurin lieferte. Ich habe diese beiden Vorgänge nicht genauer studirt, weil sich in der Wechselwirkung zwischen Aminodichlorpurin und Natriumäthylat ein viel besserer Weg für die Loslösung des einen Chloratoms darbot. Die Reaction führt zu dem 6-Amino-2-aethoxy-8-chlorpurin nach der Gleichung,



und diese Verbindung verliert bei der Behandlung mit Jodwasserstoff sowohl das Halogen wie das Aethyl, indem ebenfalls 6-Amino-2-oxypurin entsteht.

6-Amino-2.8-dio xypurin,



Die Verbindung entsteht sowohl aus dem 6-Amino-2.8-dichlorpurin, wie auch aus dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 120–125°. In beiden Fällen ist der Verlauf der Reaction und ebenso die Ausbeute fast gleich. Da das Aminooxychlorpurin viel leichter zugänglich ist, als das Aminodichlorpurin, so wird man dasselbe als Ausgangsmaterial für die praktische Darstellung des Aminodioxypurins vorziehen. Ich will deshalb auch nur für dieses die Operation genauer schildern.

4 g 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin werden mit 45 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr im Oelbad 3 Stunden auf 120° erhitzt (Dieselbe Wirkung erzielt man durch 8-stündiges Erhitzen auf 100°, muss aber dann wegen der geringen Löslichkeit des Aminkörpers die doppelte Menge Salzsäure anwenden.) Die Lösung ist zum Schluss schwach bräunlich gefärbt und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. Sie wird direct auf dem Wasserbade etwa auf  $\frac{1}{3}$  Volumen verdampft. Dabei fällt das Hydrochlorat des Aminodioxypurins in ziemlich derben, etwas grau gefärbten Prismen aus. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit Salzsäure. Die Verarbeitung der Mutterlauge ist wenig lohnend. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 3.6 g. Zur Reinigung wird dasselbe fein gepulvert, mit 1 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und dann durch Zusatz von 400 ccm

Ammoniak vom spec. Gewicht 0.93 unter weiterem Erwärmen völlig gelöst. Nachdem die schwachgelbe Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt ist, wird sie zur Entfernung des Ammoniaks eingekocht. Dabei scheidet sich das Aminodioxypurin als farbloses, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute betrug 2.1 g oder 60 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde das Product bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5O_2$ .

Procente: C 35.9, H 3.0, N 41.9.  
 Gef. » I. » 35.6, » 3.1, » 41.6.  
 II. » 35.7, » 3.14.

Für Analyse II diente ein Product, welches aus 6-Amino-2,8-dichlorpurin erhalten war.

Das Aminodioxypurin bleibt beim Erhitzen bis 360° fast unverändert und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt es beim Einkochen manchmal in mikroskopisch kleinen, vierseitigen Blättchen aus.

Es löst sich in verdünnten Alkalien ziemlich leicht und wird daraus durch Mineralsäuren gefällt, aber dieses Product enthält, selbst wenn es in der Hitze und mit überschüssiger Säure bereitet ist, in der Regel eine nicht unbedeutliche Menge von Alkali. Aus diesem Grunde ist es rathsam, bei der Reinigung der Substanz die Anwendung von Alkalien als Lösungsmittel zu vermeiden.

In Wasser fast unlöslich ist das Baryumsalz. Dasselbe entsteht, wenn man die feingepulverte Substanz mit überschüssigem Barytwasser erwärmt, ohne dass dabei eine völlige Lösung eintritt. Es bildet sehr feine, farblose Nadeln. Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Aminodioxypurins mit Silbernitrat, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird.

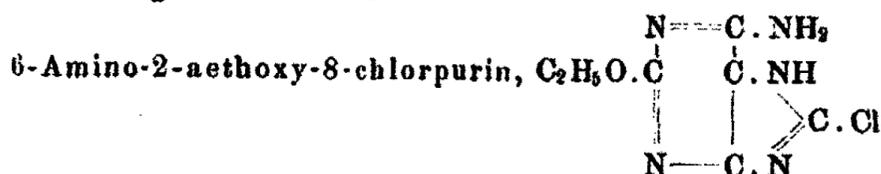
Beim längeren Kochen mit starkem Alkali wird das Aminodioxypurin unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

In starker Salzsäure löst sich die Verbindung zumal in der Wärme ziemlich leicht, und aus der concentrirten Lösung scheidet sich das oben schon erwähnte Hydrochlorat beim Erkalten ab. Von reinem Wasser wird das Salz zerlegt, in Folge dessen bewirkt Wasser auch in der salzsauren Lösung eine partielle Fällung. Nichtsdestoweniger wird das Aminodioxypurin von heisser, stark verdünnter Salzsäure in erheblicher Menge aufgenommen, lässt sich daraus aber durch Neutralisation mit Ammoniak ziemlich vollständig fällen.

Recht schwer löslich ist das Sulfat. Infolgedessen wird die Verbindung auch von heisser verdünnter Schwefelsäure ziemlich schwer aufgenommen, und beim Erkalten fällt das Salz in farblosen, undeutlichen Krystallen aus.

Von starker Salpetersäure wird die Verbindung in der Wärme rasch zerstört.

Das vorliegende Aminodioxypurin unterscheidet sich von dem früher beschriebenen, isomeren 2-Amino-6,8-dioxypurin<sup>1)</sup> einerseits durch die viel grössere Löslichkeit in warmem Ammoniak, wovon es unter gleichen Bedingungen kaum  $\frac{1}{5}$  der für jenes nöthigen Menge verlangt, andererseits durch das Verhalten gegen Chlor und Wasser. Sie wird nämlich unter den bei der isomeren Verbindung genauer beschriebenen Bedingungen von Salzsäure und Natriumchlorat sehr rasch gelöst und zersetzt, liefert dabei aber keine nachweisbare Menge von Guanidin.



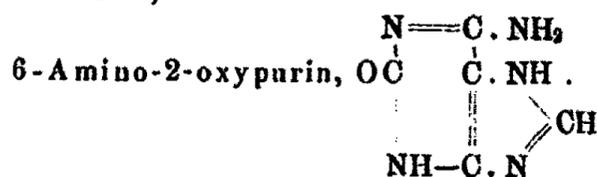
1 Theil 6-Amino-2,8-dichlorpurin wird mit 20 Theilen absolutem Alkohol, in welchem 1 Theil Natrium aufgelöst ist, erwärmt und die rasch entstehende, klare Lösung im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf  $130^\circ$  erhitzt, wobei eine reichliche Abscheidung von Chlornatrium erfolgt. Man verdampft den Alkohol, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure. Dabei fällt die Aethoxyverbindung als flockige, schwach gelb gefärbte Masse aus, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des angewandten Materials. Zur Reinigung wurde das Product in der 75-fachen Gewichtsmenge heissen Alkohols gelöst. Beim Erkalten schieden sich kleine farblose Nadeln ab, welche meist zu kugel- oder fächerförmigen Aggregaten vereinigt waren und welche für die Analyse bei  $120^\circ$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_5ClO$ .

Procente: C 39.34, H 3.76, N 32.78, Cl 16.62.

Gef. » » 39.60, » 3.88, » 32.86, » 16.35.

Das Aminoäthoxychlorpurin hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr färbt es sich über  $250^\circ$  und sintert zwischen  $265^\circ$  und  $270^\circ$  (corr.  $275-280^\circ$ ).



Die Base entsteht sehr leicht aus der vorhergehenden Verbindung durch Behandlung mit Jodwasserstoff, wobei zu gleicher Zeit das Aethyl abgespalten und das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 570.

Zur Ausführung der Reaction wird die Aethoxyverbindung mit der 10-fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gewicht 1.96) übergossen, ein Ueberschuss von gepulvertem Jodphosphonium zugefügt und in gelinder Wärme (30–40°) fleissig geschüttelt. Die Reaction geht rasch von statten, und die Aethoxyverbindung wird dabei völlig gelöst. Zum Schluss erwärmt man zum Sieden, um die Aethylverbindung völlig zu zerlegen und verdampft dann die Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt, ohne Filtration der Krystalle auf dem Wasserbade zur Trockne. Löst man den schwach gefärbten Rückstand in wenig heissem Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen das Jodhydrat des Aminooxypurins in schönen, farblosen Prismen ab. Aus der heissen, wässrigen Lösung dieser Krystalle fällt Ammoniak die Base sofort als amorphe, farblose Masse. Zur völligen Reinigung diene das schön krystallisirende und schwer lösliche Sulfat. Um dasselbe zu erhalten, löst man die mit Wasser sorgfältig gewaschene Base ungefähr in der 70-fachen Menge kochender 10-procentiger Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in hübschen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen. Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt, trotz der complicirten Reinigung, ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Die aus dem reinen Sulfat durch Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak als farbloser, nicht deutlich krystallisirender Niederschlag erhaltene Base wurde für die Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_5N_5O$ .

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.35.

Gef. » » 39.53, » 3.47, » 46.10.

Beim Erhitzen verkohlt die Base, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser ist sie ausserordentlich schwer und in Alkohol fast unlöslich. Von heissem, verdünntem, wässrigem Ammoniak wird sie in viel grösserer Menge gelöst. Silbernitrat erzeugt in dieser Lösung einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auch beim Kochen unverändert bleibt, falls kein Ueberschuss von Silbernitrat zugegen ist. Im entgegengesetzten Falle färbt sich der Niederschlag beim Kochen erst gelb und dann allmählich dunkel, aber viel langsamer und auch lange nicht so stark, als bei dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin. Von den Salzen der Base ist am schönsten das zuvor schon erwähnte Sulfat. Nach der Analyse enthält dasselbe 1 Mol. Krystallwasser, einerlei ob es im Exsiccator oder bei 120° getrocknet ist.

Analyse: Ber. für  $(C_5H_5N_5O)_2H_2SO_4 + H_2O$ .

Procente:  $H_2SO_4$  23.45, C 28.71, H 3.35.

Gef. » » 23.60, 23.75, » 28.72, 28.65, » 3.61, 3.47.

Das Krystallwasser ist aber so fest gebunden, dass mir seine directe Bestimmung nicht gelang. Von reinem, heissem Wasser wird

das Sulfat grösstentheils unter Abscheidung der Base zerlegt. In heisser, rauchender Salzsäure löst sich das 6-Amino-2-oxypurin ziemlich leicht. Schwerer wird es von verdünnter Salzsäure aufgenommen, und beim Erkalten krystallisiren dann kleine Nadeln oder Prismen, welche häufig sternförmig vereinigt sind. Warme Salpetersäure löst um so schwieriger, je verdünnter sie ist. In der Säure vom spec. Gewicht 1.2 ist z. B. die Base schon recht schwer löslich, und beim Erkalten fällt daraus alsbald ein feines mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Die geringe Löslichkeit der Salze erschwert das Studium der Verwandlungen. Darum ist es mir bisher nicht gelungen, die zu erwartende Bildung von Xanthin aus dem 6-Amino-2-oxypurin durch salpetrige Säure festzustellen.

Von dem isomeren 6-Amino-8-oxypurin unterscheidet sich die vorliegende Base durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser, die ebenfalls geringere Löslichkeit ihrer Salze, sowie die grössere Beständigkeit der Silberverbindung.

Mit dem Guanin zeigt das 6-Amino-2-oxypurin so grosse Aehnlichkeit, dass es bei oberflächlicher Betrachtung leicht damit verwechselt wird. Zur Unterscheidung kann einerseits das Sulfat dienen, welches nur 1 Mol. Krystallwasser enthält und auch dieses bei 120° nicht verliert. Noch entscheidender ist die Zersetzung durch Chlorwasser, welche zugleich in unzweideutiger Weise die Strukturverschiedenheit beider Basen beweist. Das 6-Amino-2-oxypurin liefert nämlich hierbei keine nachweisbare Menge von Guanidin, wie folgender Versuch zeigt. 0.5 g der fein gepulverten Base wurden mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 übergossen und in die Mischung im Laufe von 1½ Stunden 0.25 g Natriumchlorat bei Zimmertemperatur eingetragen. Durch starkes Schütteln gelang es so, die Base ganz in Lösung zu bringen. Die noch freies Chlor enthaltende Flüssigkeit blieb noch einige Stunden stehen und wurde dann im Vacuum verdampft. Der Rückstand, in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge genau neutralisirt, gab mit 1/10-Normallösung von Natriumpikrat zunächst keinen Niederschlag und erst nach kurzer Zeit gelbe Krystalle, welche aber nur Ammoniumpikrat waren. Guanidin war also nicht aufzufinden.

Da das 6-Amino-2-oxypurin nach seiner Constitution auch als ein Oxydationsproduct des Adenins aufzufassen ist, so halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass man dasselbe als Product des thierischen Organismus finden wird. Ja es scheint mir sogar möglich, dass es schon hier und da isolirt, aber für Guanin angesehen worden ist. Ich muss es deshalb für nothwendig erklären, in Zukunft das Guanin bei physiologisch-chemischen Arbeiten durch die Analyse des Sulfats, insbesondere durch die Bestimmung seines Krystallwassergehaltes nachzuweisen.

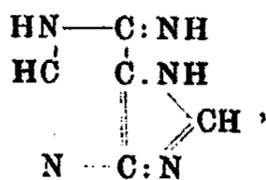
## Structur des Adenins.

Nachdem ich für das Adenin schon längere Zeit wegen der bequemeren Darstellung der experimentellen Resultate die Formel des 6-Aminopurins gebraucht habe, scheint es mir jetzt an der Zeit zu sein, die thatsächlichen Gründe zusammen zu stellen, welche die Annahme derselben rechtfertigen. In erster Linie steht hier das Verhältniss des Adenins zu dem 6-Aminodioxypurin. Beide enthalten die Aminogruppen in derselben Stellung, denn sie sind durch das Dichloradenin mit einander verknüpft. Für das erwähnte Aminodioxypurin lässt sich nun die Stellung der Aminogruppe in folgender Art feststellen. Die Verbindung entsteht auch aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin, mithin ist die Stellung 8 für die Aminogruppe ausgeschlossen. Das vorliegende Aminodioxypurin ist aber ferner total verschieden von der isomeren Verbindung, welche einerseits aus dem Bromguanin, andererseits aus der Aminopseudoharnsäure gewonnen wurde und welche unzweifelhaft die Aminogruppe in der Stellung 2 enthält<sup>1)</sup>. Endlich liefert das 6-Aminodioxypurin bei der Oxydation mit Chlor kein Guanidin.

Ein weiterer Grund für die Formel des Adenins ergibt sich aus der gleich zu beschreibenden Synthese des Guanins. Letzteres entsteht, wenn man Dichlorhypoxanthin erst durch Ammoniak in Aminooxychlorpurin verwandelt und dann reducirt. Da im Hypoxanthin bezw. Dichlorhypoxanthin der Sauerstoff dieselbe Stellung hat, wie das Amid im Adenin, so folgt aus dem Obigen ohne weiteres, dass Adenin und Guanin das Amid in verschiedener Stellung enthalten müssen.

Wenn ich noch hinzufüge, dass auch alle sonstigen Beobachtungen in der Purinreihe mit diesem Schluss übereinstimmen, so wird man die von mir angenommene Formel des Adenins, soweit die Stellung des Amids in Betracht kommt, als genügend begründet ansehen dürfen.

Schwieriger ist die Frage zu entscheiden, ob die bisher benutzte Formel des Adenins die Structur des Purinkerns richtig darstellt. Die Gründe, warum ich die Aminoformel der tautomeren Iminoform,

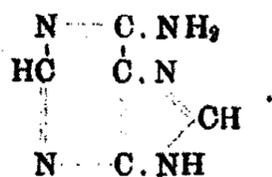


vorziehe, habe ich früher angegeben<sup>2)</sup>.

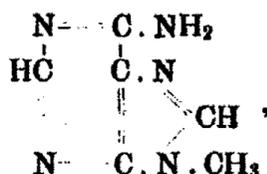
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 750.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 556.

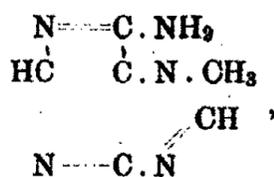
Grössere Berechtigung hat aber die zweite tautomere Form:



Der Verlauf der Methylierung sowohl bei der Base selbst wie bei ihrem Chlorderivat würde sogar mehr für diese sprechen, denn als Hauptproduct entsteht dabei das 9-Methyladenin,



während die gleichzeitige Bildung des isomeren 7-Methylderivats bisher nicht sicher festgestellt ist. Hieraus aber den Schluss ziehen zu wollen, dass die letztere Formel des Adenins allein berechtigt sei, scheint mir nicht zulässig zu sein, da bekanntlich der Verlauf der Methylierung für die Entscheidung solcher Fragen zu unsicher ist. Auch will ich hier erwähnen, dass es mir auf anderem Wege gelungen ist, das 7-Methyladenin,



darzustellen. Die Wahl zwischen den beiden Adeninformeln bleibt also geradeso wie beim Trichlorpurin und analogen Körpern offen. Aus Bequemlichkeit werde ich aber auch hier nur die zuerst gebrauchte Formel weiter benutzen.

#### Methylierung des Dichloradenins.

Löst man das Dichloradenin in der für 1 Mol. berechneten Menge Normal-Kalilauge, fügt 1 Mol. Jodmethyl hinzu und erhitzt unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf 70°, so scheidet sich das Methylderivat schon in der Wärme in feinen Nadeln ab, welche schliesslich die bräunlich gefärbte Flüssigkeit breiartig erfüllen. Nach dem Erkalten fügt man Natronlauge bis zur alkalischen Reaction hinzu und filtrirt nach einigem Stehen die farblose Masse. Die Ausbeute betrug 90 pCt. des angewandten Dichloradenins. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bei 120° getrocknet. Es hat die Zusammensetzung eines Monomethyl-dichloradenins.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5Cl_2N_6$ .

Procente: C 33.03, H 2.29, Cl 32.56, N 32.11.

Gef. » » 33.21, » 2.50, » 32.61, » 32.06.

Die Substanz könnte nach den äusseren Eigenschaften als ein einheitliches Product angesehen werden, und es ist mir auch nicht gelungen, sie durch Krystallisation in zwei Isomere zu trennen. Trotzdem halte ich es für zweifellos, dass sie ein Gemisch ist; denn bei der Reduction mit Jodwasserstoff entstehen daraus verschiedene Körper, und zudem besitzen die auf anderem Wege in reinem Zustande gewonnenen Methylchloradenine etwas andere Eigenschaften. Das analysirte Product schmolz nicht ganz constant unter Zersetzung gegen  $246^\circ$  (corr.  $253^\circ$ ). Es löste sich in ungefähr 50 Theilen heissem Alkohol. In heissem Wasser ist es schwerer löslich und fällt daraus beim Erkalten in langen, schmalen, schief abgeschnittenen Blättchen, welche makroskopisch wie Nadeln aussehen. Auch in Salzsäure ist es viel leichter löslich, als das Dichloradenin. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Hydrochlorat in breiten Blättchen ab. Das Aurochlorat fällt aus der heissen, salzsauren Lösung beim Erkalten in feinen, gelben, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Alkalien ist die Substanz zum Unterschied vom Dichloradenin unlöslich, woraus mir zu folgen scheint, dass sie keine Imidgruppe mehr enthält.

#### 9-Methyladenin.

Trägt man die vorhergehende Substanz fein gepulvert in die fünffache Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 ein, fügt überschüssiges, gepulvertes Jodphosphonium hinzu und schüttelt andauernd, so vollendet sich die Reduction ohne Zufuhr von Wärme in ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden, und die farblose Flüssigkeit hinterlässt dann beim Verdampfen auf dem Wasserbade ein schön krystallisirtes Jodhydrat. Dasselbe wird in wenig heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und das überschüssige Ammoniak verjagt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte Methyladenin abfiltrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Es wird so in grossen, schön ausgebildeten, schief abgeschnittenen Prismen gewonnen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5$ .

Procente: C 48.32, H 4.69, N 46.98.

Gef. » » 48.14, » 4.82, » 46.86.

Die Base ist identisch mit einer Verbindung, welche Krüger durch directe Methylierung des Adenins dargestellt hat <sup>1)</sup>, wie ich durch den directen Vergleich mit einem Präparate, welches er mir gütig-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 434.

zur Verfügung stellte, feststellen konnte. Den Angaben von Krüger habe ich Folgendes hinzuzufügen:

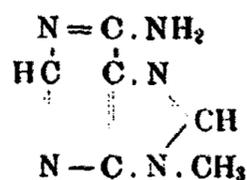
Die Base löst sich in nahezu 14 Theilen heissem Wasser, in kaltem ist sie ziemlich schwer löslich. Viel schwerer löst sie sich in Alkohol. Aus warmem Wasser krystallisirt sie in ziemlich grossen, schief abgeschnittenen, prismatischen Formen, oder beim raschen Abkühlen in feinen Nadeln. In Alkalien und Ammoniak ist sie nicht löslicher, als in Wasser. Sie schmilzt bei  $308-310^{\circ}$  (corr.) ohne Zersetzung. Krüger hat die Verbindung mit Säuren gespalten und festgestellt, dass das Methyl in Form von Methylamin abgelöst wird. Ich habe diesen Versuch noch vervollständigt, indem ich das bei der Reaction entstehende Glycocoll isolirte. Die Analyse des Glycocollkupfers gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $(C_2H_4NO)_2Cu + H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  7.86, Cu 27.51.

Gef. " " 7.72, " 27.55.

Man darf daraus den Schluss ziehen, dass die Verbindung das 9-Methyladenin mit der Structur



ist. In Uebereinstimmung damit steht die Synthese derselben Base aus dem 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin, welche ich später beschreiben werde. Die Ausbeute an diesem Methyladenin, welche bei der Reduction des rohen Methyldichloradenins erhalten wird, betrug nur 50 pCt. der Theorie. Bei der Fällung des 9-Methyladenins aus der jodwasserstoffsäuren Lösung durch Ammoniak bleibt in der Flüssigkeit eine andere Base, welche vielleicht das isomere 7-Methyladenin ist, welche aber bisher nicht rein erhalten habe.

Nach diesen Resultaten halte ich es für wahrscheinlich, dass auch bei der Methylierung des Xanthins, Theophyllins u. s. w. neben den bisher beobachteten 7-Methylproducten, Theobromin und Caffein, die isomeren 9-Methylderivate entstehen. Ich werde auf diesen Punkt später zurückkommen.

#### Synthese des Guanins.

Von den verschiedenen Wegen, welche zur Ausführung dieser Synthese eingeschlagen wurden, hat bisher nur folgender zum Ziele geführt. Das 6-Oxy-2.8-dichlorpurin (Dichlorhypoxanthin) wird zuerst durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Chlorguanin verwandelt, und letzteres mit Jodwasserstoff reducirt. So einfach die Methode im Princip ist, so gestaltet sie sich in der praktischen Aus-

führung doch etwas complicirter, weil die Wirkung des Ammoniaks auf das Oxydichlorpurin kein einheitlicher Vorgang ist, sondern neben Chlorguanin noch andere, vielleicht isomere Producte von ähnlichen Eigenschaften liefert.

Für die Ausführung der Synthese wird 1 Theil fein gepulvertes 6-Oxy-2.8-dichlorpurin mit 10 Theilen einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im verschlossenen Gefäss sorgfältig umgeschüttelt, wobei aber keine vollständige Lösung eintritt, und dann 5 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist wieder eine weisse, voluminöse Masse abgeschieden. Der Röhreninhalt wird jetzt auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Das unlösliche Product löst sich leicht in Alkali und Ammoniak und auch in heissen, verdünnten Mineralsäuren. Da aus diesen Lösungen immer nur amorphe Massen ausfielen, welche offenebare Gemenge waren, so habe ich schliesslich auf die Reinigung des darin enthaltenen Chlorguanins verzichtet und das Rohproduct direct in Guanin übergeführt.

Zu dem Zwecke wurde dasselbe, fein gepulvert, mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 übergossen und unter allmählichem Zusatz von Jodphosphonium ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Abscheidung von Jod mehr bemerkbar war. Da hierbei noch ein erheblicher Theil ungelöst blieb, so wurde zum Schluss über freiem Feuer gekocht, bis mit steigendem Siedepunkte der Flüssigkeit das feste Product mit Ausnahme von einigen schmutzigen Flocken in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisches Jodhydrat ab, welches nach sorgfältiger Abkühlung auf Glaswolle abgesaugt und mit wenig starkem Jodwasserstoff gewaschen wurde. In der Mutterlauge blieb nur wenig gelöst. Aus der wässrigen Lösung des Jodhydrats fiel durch Ammoniak die Base als farbloser, dichter Niederschlag.

Die Ausbeute an rohem Guanin betrug 50 pCt. des angewandten Oxydichlorpurins oder ungefähr 70 pCt. der Theorie. Aber die Base ist trotz des schönen Aussehens des Jodhydrats keineswegs rein. Sie enthält einen stickstoffreicheren Körper, welcher gegen Oxydationsmittel empfindlicher ist, und dessen völlige Entfernung gleichfalls Schwierigkeiten macht.

Zur Reinigung wurde sie zunächst in der 7-fachen Menge 14-procentiger Salzsäure heiss gelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Salz noch 3-mal aus der gleichen Menge Salzsäure umkrystallisirt, wobei ungefähr  $\frac{2}{3}$  des Rohproducts in den Mutterlauen blieb. Das so gewonnene Hydrochlorat zeigte ganz den äusseren Habitus und auch die Löslichkeit des salzsauren Guanins. Die daraus gewonnene Base wurde dann in das noch charakteristischere Sulfat verwandelt,

welches ebenfalls die Merkmale und auch die Zusammensetzung des Guaninsulfats hatte.

1. 0.4984 g verloren bei 120° 0.0387 g H<sub>2</sub>O.

2. 0.5275 g verloren 0.0425 g H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. für (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 8.25.

Gef. » » 7.84, 8.06.

Der Krystallwassergehalt ist besonders zu beachten, weil darin ein charakteristischer Unterschied des Guanins von den bisher bekannten beiden Isomeren liegt.

0.2403 g trockne Substanz gaben 0.1384 g BaSO<sub>4</sub>.

Analyse: Ber. für (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Procente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 24.50.

Gef. » » 24.22.

Die Analyse der aus dem Sulfat dargestellten und bei 120° getrockneten Base ergab:

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O.

Procente: C 39.73, H 3.31, N 46.35.

Gef. » » 39.35, » 3.59, » 46.97.

Der etwas zu hoch gefundene Stickstoff deutet noch immer auf eine kleine Verunreinigung des Präparates hin. Zur weiteren Identifizierung des künstlichen Guanins diene seine Verwandlung in Xanthin und in Guanidin. Erstere wurde mit salpetriger Säure auf die von mir früher beschriebene Weise<sup>1)</sup> ausgeführt.

Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab:

Analyse: Ber. für C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 39.47, H 2.63.

Gef. » » 39.31, » 2.72,

und das Präparat zeigte auch alle Merkmale des natürlichen Xanthins.

Für die Umwandlung in Guanidin wurde im Wesentlichen das Verfahren von Strecker benutzt, aber die Oxydation mit Salzsäure und Natriumchlorat in viel kürzerer Zeit durchgeführt. Zur Isolierung des Guanidins diene, wie in früheren Fällen, das von Emich empfohlene Pikrat. Dasselbe zeigte die charakteristische Krystallform und auch den Stickstoffgehalt dieses Salzes.

Analyse: Ber. für CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub> · C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.

Procente: N 29.20.

Gef. » » 29.07.

Seine Menge betrug 37 pCt. der Theorie.

Nach diesen Resultaten kann die Identität des künstlichen Guanins mit der natürlichen Base nicht mehr bezweifelt werden.

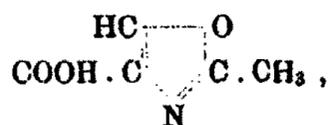
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 309.

Die vorstehenden Versuche, welche ich bald durch Mittheilungen über andere Verwandlungen des Trichlorpurins ergänzen werde, haben einen grösseren Aufwand von Mühe erfordert, als man nach der Beschreibung denken mag, und ich wäre nicht im Stande gewesen, sie in der verhältnissmässig kurzen Zeit von 7 Monaten zu Ende zu führen, wenn mir nicht die aussergewöhnliche Geschicklichkeit und Thatkraft meines Assistenten, Hrn. Dr. Paul Hunsalz, zu Hülfe gekommen wäre. Es ist mir deshalb eine angenehme Pflicht, ihm dafür öffentlich meinen herzlichen Dank zu sagen.

404. M. Oesterreich: Ueber Reductions- und Oxydations-Versuche am  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol, sowie über dessen Condensation mit Acetaldehyd.

(Eingegangen am 1. October.)

Vorliegende Arbeit geht vom  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol von Schuftan<sup>1)</sup> aus. Zunächst gelang es mir, eine reichlichere und vor Allem bequemere Darstellungsweise zu finden, welche diesen Körper in grösserer Menge darzustellen erlaubt. Dieser Körper liefert bei der Oxydation eine Monocarbonsäure von der Formel:



deren Carboxylgruppe ich die Stellung  $\alpha$  zuschreibe, weil analog den Condensationen nach Ladenburg nur die in  $\alpha$ -Stellung substituirten Kerne in Reaction treten.

Da im Verlaufe der Untersuchung sich eine bemerkenswerthe Beständigkeit des Oxazolringes gegenüber den Thiazolringen wahrnehmen liess, versuchte ich, ob eine Hydrirung des Ringes möglich sei; bekanntlich wird der Thiazolring bei dieser Gelegenheit gespalten. Ich erhielt so das Oxazolidin, die Bildung eines Oxazolins wurde durch die Darstellung der Harnstoff- und Benzoyl-Derivate ausgeschlossen, welche mindestens ein Atom Wasserstoff am Stickstoff erfordern.

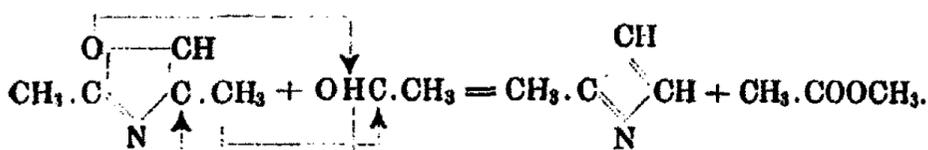
Zum Schluss wurde versucht, die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe des  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazols mit Aldehyd zu condensiren, um so zu einem Oxyisopropyloxazol resp. zu einem Allylmethyloxazol zu gelangen. Dem entgegen isolirte ich in sehr geringer Ausbeute, bei ungemein schwieriger Reaction, eine Base  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , deren Formel durch Analyse

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3070.

der Salze sowie Molekulargewichtsbestimmung gesichert scheint, und welche mit Pyrrol nicht identisch ist. Der pyridinartige Geruch liess die Entstehung von Isopyrrol,



vermuthen, welches bei der hohen Reactionstemperatur durch eine complicirte Zersetzung entstanden sein könnte. Durch Oxydation lieferte diese Base eine stickstoffhaltige Säure, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Neben der eben gegebenen Erklärung scheint mir noch eine andere möglich zu sein, welche zwar auf den ersten Blick sehr sonderbar zu sein scheint, jedoch immerhin den Vorzug hat, den Körper zum Ausgangsmaterial in nahe Beziehung zu bringen und die Bildung der sauren Substanz durch Oxydation zu erklären. Beachtet man nämlich, dass bei der Condensation Essigester nachgewiesen wurde, so liess sich die Reaction nach folgender Gleichung erklären:



Da aber immerhin der Essigester durch Zersetzung des Aldehyds entstanden sein kann, so gebe ich auch diese Erklärung mit der grössten Reserve und behalte mir weitere Versuche über die Natur dieser räthselhaften Base vor.

Da das Verfahren von Schuftan zur Herstellung von  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist, liess ich Acetamid und Chloraceton 10 Stunden lang im Paraffinbad bei 120—125° unter Rückfluss auf einander einwirken und isolirte aus dem schwarzen, theerartigen Condensationsproduct das Dimethyloxazol nach früher<sup>1)</sup> angegebener Reinigungsmethode. Ausbeute 70 bis 75 g vom Siedepunkt 108° aus 1 kg Chloraceton.

#### $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidin.

Entgegen den Thiazolen hoffte ich bei diesem Oxazol den Ring ohne Spaltung durch directe Wasserstoffzufuhr zu reduciren.

Behufs Ausführung des Processes folgte ich im Wesentlichen der Ladenburg'schen Methode mit der Modification, dass ich die conc. Lösung der Base in absolutem Alkohol auf die in einem Reduktionskolben befindliche, etwa 4-fache, theoretische Menge Natrium laufen liess und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3070.

die ganze Operation auf dem Wasserbade ausführte. Um die Wasserstoffentwicklung möglichst rasch vor sich gehen zu lassen, wurde einerseits nur Metall mit rein glänzender Oberfläche verwendet, andererseits fortwährend portionsweise erwärmter abs. Alkohol nachgegossen, sodass nach etwa 10 Minuten jede Gasentwicklung aufgehört hatte. Nun wurde der erkaltete Kolbeninhalt mit der etwa halben Menge Wasser verdünnt, zur Zerstörung des bereits krystallinisch erstarrenden Natriumäthylats, und dann der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Das Destillat stellte eine klare, farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaction dar, deren Geruch stark an den des Ausgangsmaterials erinnerte, wenn auch nebenher das Vorhandensein eines fremdartigen Geruches nicht zu verkennen war. Behufs Abscheidung der Base wurde zunächst das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert, wobei eine röthliche Färbung eintrat, und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Aus der rückständigen salzsauren Lösung wurde nun die Base durch überschüssiges festes Kalihydrat als öliger Ring abgeschieden. Die so aus dem Destillat isolirte Base von nicht constantem Siedepunkt wurde durch die Darstellung des Platindoppelsalzes als unverändertes Ausgangsmaterial festgestellt. Dagegen ergab der alkoholische Rückstand beim Destilliren auf dem Sandbade eine starke ammoniakalische, pfefferähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Sättigen mit Kali ein Oel abschied, das über Kali getrocknet und fractionirt wurde. Es siedet constant bei  $159^{\circ}$  und erwies sich als eine ausserordentlich starke, in Alkohol und Aether lösliche Base, die im Geruch sehr an Piperidin erinnerte. In verdünnter Salzsäure löst sich dieselbe unter starker Erwärmung auf. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die Base als eine secundäre, wodurch die Formel eines Oxazolidins festgestellt erscheint. Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{11}NO$ .

Procente: C 59.40, H 10.89, N 13.86.

Gef. " " 59.25, " 10.98, " 14.00.

Platindoppelsalz. Fügt man zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure einen Ueberschuss von Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbrothe Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure als das reine Platindoppelsalz der Base erwiesen. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Aether-Alkohol etwas löslich. Beim Erhitzen verkohlt es bei  $180^{\circ}$ . Die Verbrennung und Platinbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $(C_6H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ .

Procente: C 19.62, H 3.92, Pt 31.81.

Gef. " " 19.60, " 3.66, " 31.86.

**Pikrat.** Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zur reinen Base, scheidet sich das Pikrat der letzteren sofort als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der nach reichlichem Auswaschen mit Aether und einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schöne citronengelbe Nadeln darstellt, die bei 103—104° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}NO \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ .  
 Procente: N 17.00.  
 Gef. » » 17.11.

Dagegen lässt sich das Golddoppelsalz nicht in krystallinischer Form erhalten.

**$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidyl-phenyl-thioharnstoff.**

Fügt man zur reinen Base die berechnete Menge Phenylsenfö, so erwärmt sich das Gemisch sofort ziemlich stark und geht in einen dickflüssigen zähen Brei über. Erhitzt man nun nach Beendigung der Reaction noch kurze Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem rein weissen Krystallkuchen, der im Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol etwas leichter löslich ist. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in schönen rhombischen Täfelchen ab, die bei 145° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse und Schwefelbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2OS$ .  
 Procente: C 61.02, H 6.78, S 13.73.  
 Gef. » » 60.91, » 7.02, » 13.88.

**$\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidyl-phenyl-harnstoff.**

Erhitzt man das Gemenge von Dimethyloxazolidin und Phenylisocyanat einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu fast rein weissen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheiden sich prachtvolle Nadeln ab, die sich durch starke Lichtbrechung auszeichnen und bei 225° ohne Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung lieferte:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ .  
 Procente: N 12.73.  
 Gef. » » 12.64.

**Benzoyl- $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidin.**

Behufs Darstellung der Benzoylverbindung der Base erhitzt man die Componenten 3—4 Stunden auf 140° am Rückflusskühler. Eingedampft und auf die Thonplatte gebracht, scheidet sich ein schön

weisser Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen liefert, die glatt bei  $105^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}NO_4$ .

Procente: O 70.24, H 7.31.

Gef. » » 69.95, » 7.19.

#### $\mu$ -Methyloxazol- $\alpha$ -carbonsäure.

Behufs Oxydation des  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazols liess ich in etwa 1 L 4-procentige Kaliumpermanganatlösung, die ständig im schwachen Sieden erhalten wurde, nach und nach so lange reine Base einfliessen, bis die blaurothe Färbung vollständig verschwunden war; dann wurde die gesammte Flüssigkeit vom abgeschiedenen Braunstein filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nachdem dieses mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt worden war, wurde es auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Behufs Entfernung des grössten Theiles des gebildeten Kaliumsulfats wurde nun der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgelaut, der jetzt das Kaliumsalz der neu entstandenen Säure enthielt. Auf Zusatz einer mässig concentrirten Silbernitratlösung entstand in der alkoholischen Lösung sofort ein amorpher weisser Niederschlag, das Silbersalz der Säure. Letzteres wurde nur wenig mit Wasser ausgewaschen, da sich das Salz immerhin als nicht zu schwer löslich erwies. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der stark eingedampften Lösung schieden sich nach wenigen Stunden prachtvolle, fast 2 cm lange, farblose Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren sich als die reine Säure erwiesen und bei  $287-288^{\circ}$  ohne Zersetzung schmolzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen zeigen eine ziemlich stark saure Reaction. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_5H_5NO_3$ .

Procente: N 11.02.

Gef. » » 11.29.

Weitere Analysen mussten wegen Mangels an Material unterbleiben.

#### Methylpyriculin.

Condensation von  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol mit Acetaldehyd.

Der Versuch, das Dimethyloxazol mit Aldehyd zu einem Oxyisopropyloxazol resp. zu einem Allylmethyloxazol zu condensiren, ergab ein unerwartetes Resultat. Zur Ausführung der Condensation war es nöthig, in einer Pfungst'schen Autoclave 30 g Base mit 18 g Acetaldehyd 10 Stunden auf  $140-145^{\circ}$  zu erhitzen. Beim Oeffnen ist deutlicher Geruch von Essigester zu bemerken. Aus dem

die dickflüssigen, theerähnlichen Reactionsproduct wurde durch alkalisches Destilliren ein Destillat erhalten, welches beim Sättigen mit Kali in sehr geringer Menge ein bei  $156-157^{\circ}$  constant siedendes Oel ergab, das täuschend nach Pyridinbase riecht, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich in Salzsäure unter starker Erwärmung auflöst. Zwei Analysen führten zur Formel  $C_4H_5N$ .

Analyse Gef. Procents I: C 71.69, H 7.90, N 21.33.

II: » 71.46, » 7.87, » 21.38.

Behufs Aufstellung der Molekulargrösse führte ich die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer aus, bei welcher Hr. Prof. Dr. Kleiner die Liebenswürdigkeit hatte, mich zu unterstützen. Das Resultat ergab die einfache Formel  $C_4H_5N$ .

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt ich wie in oben angegebener Weise auch hier auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes der fraglichen Säure, das Silbersalz als einen grauweissen, schleimigen Niederschlag. Derselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelsilber, das eine gelbliche Färbung zeigte, auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einigen Tagen schieden sich kleine, gelblich gefärbte Nadeln aus, die auch nach dem Umkrystallisiren eine gelbe Färbung behielten. Wenn auch das Quantum der erhaltenen Säure, die bei etwa  $200^{\circ}$  verkohlt, ohne zu schmelzen, nicht für eine Analyse ausreichte, so ist es mir doch gelungen, den Stickstoffgehalt der Substanz nach Will und Varrentrapp qualitativ sicher nachzuweisen, indem ich in der Vorlage einen deutlichen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erhalten konnte.

Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz der Base fällt als gelber flockiger Niederschlag aus, wenn man zur verdünnten salzsauren Lösung derselben einen Ueberschuss von Platinchlorid zusetzt. Aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, erhält man ein krystallinisches Pulver, welches das reine Salz repräsentirt. Es möge indessen bemerkt werden, dass zum Auswaschen des Salzes, behufs Entfernung des überschüssigen Platinchlorids, besser Wasser statt Aether-Alkohol verwendet wird, weil der Körper in letzterem ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen beginnt das Salz bei etwa  $185^{\circ}$  unter Zersetzung zu dunkeln, ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_4H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ :

Procents: C 17.66, H 2.21.

Gef. » » 17.31, » 2.38.

Golddoppelsalz. Das Golddoppelsalz der Base fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt abernach einigem Stehen zu prachtvollen, laugen, goldgelben

Nadeln. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz schmilzt glatt bei 91–92°. Bei längerem Stehen tritt durch Goldabscheidung theilweise Zersetzung ein, daher war eine genaue Analyse nicht ausführbar; eine ausgeführte lässt auf Wassergehalt schliessen.

Pikrat. Behandelt man die reine Base mit einer conc. wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Letzterer ist in Wasser leicht, in Aether fast ganz unlöslich, daher leicht von überschüssiger Pikrinsäure zu befreien. Der Körper wurde nun aus erwärmtem Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, goldgelbe, rhombische Nadeln ab, welche bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_4O_7$ :

Procente: N 16.28.

Gef. » » 16.75.

Schliesslich seien noch einige Reactionen der Base erwähnt, die nicht weiter durch Analyse der entstehenden Verbindungen verfolgt wurden.

Quecksilberverbindungen der Base. a) Versetzt man die Base direct mit einer conc. Sublimatlösung, so entsteht sofort ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag.

b) Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose Blättchen aus, die, da sie in Aether sehr schwer löslich sind, durch Auswaschen mit letzterem leicht von überschüssigem Sublimat zu befreien sind.

Phosphormolybdat. Fügt man zur wässrigen Lösung der Base Phosphormolybdänsäure, so scheidet sich sofort ein rein weisser Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit eine blaue Färbung annimmt. Der Niederschlag ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

Tannat. Die wässrige Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Tannin sofort einen dicken, flockigen, weissen Niederschlag ab, der sich ebenso wie die darüber befindliche Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit braun färbt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt Hrn. Dr. A. Schuftan für seine freundlichen Bemühungen und Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.

## 405. D. Vorländer:

## Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a./S.]

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Der Benzaldehyd ist in jüngster Zeit öfters zur Charakterisirung von Ketonen verwandt worden unter der Voraussetzung, dass nur das mit CO benachbarte Methylen mit dem Aldehyd zu reagiren vermag. Diese Regel darf als wohl begründet angesehen werden.

Um die Benzaldehydreaction zu einem brauchbaren Hilfsmittel der Constitutionsbestimmung zu gestalten, ist es jedoch nothwendig, weitere Erfahrungen zu sammeln. In der vorliegenden Abhandlung habe ich einige Beobachtungen zusammengestellt, welche auf das verschiedene Verhalten einander nahestehender Ketone und auf scheinbare Abweichungen von der Regel hinweisen.

*Vergleich aliphatischer und hydrocyclischer Ketone.*

Dass Diäthylketon und Ketopentamethylen



mit 2 Mol. Benzaldehyd keine analogen Verbindungen liefern, haben Vorländer und Hobohm<sup>1)</sup> nachgewiesen. Aus dem aliphatischen Keton entsteht, in Gegenwart von Alkohol und Natronlauge, ein gesättigtes Hydropyronderivat, aus dem hydrocyclischen Keton eine ungesättigte Dibenzalverbindung.

Ein ähnliches Resultat hat auch der Vergleich von Di-*n*-propylketon und Suberon



ergeben. Fünf-, sechs- und siebengliedrige, ringförmige, symmetrisch dialkylierte Acetone unterscheiden sich von den nicht ringförmigen, wie Acetondicarbonsäureester<sup>2)</sup>, Diäthylketon, Dipropylketon, und die Benzaldehydreaction wird vielleicht zur Beantwortung<sup>3)</sup> der Frage beitragen können, ob der Rest CH<sub>2</sub> · CO · CH<sub>2</sub> in einem Keton als ringbildender Bestandtheil enthalten ist oder nicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1352 und 1336.

<sup>2)</sup> Petrenko-Kritschenko, Stanischewsky, Arzibascheff, diese Berichte 29, 994, 2051.

<sup>3)</sup> Vorher muss die Abwesenheit von CH<sub>2</sub> · CO durch besondere Versuche anderer Art erwiesen werden.

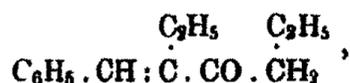
## Dipropylketon und Benzaldehyd.

Eine Lösung von 40 g Dipropylketon und 37 g Benzaldehyd in 300 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser und 40 ccm 10-procentiger Natronlauge blieb etwa 30 Tage im verschlossenen Gefäss stehen. Durch öfteres Schütteln wurde für innige Berührung des sich ausscheidenden Oeles mit der alkoholischen Lösung gesorgt. Das in Aether aufgenommene und getrocknete Oel lieferte bei der Destillation unter 40 mm Druck die folgenden Fractionen:

I. 100–147°: 14.8 g. Ein Tropfen des Oels, mit einem Tropfen Ketopentamethylen, Alkohol und Natronlauge in Berührung gebracht, erstarrt zu einem Krystallbrei von Dibenzalketopentamethylen; beim Stehen an der Luft scheiden sich allmählich Krystalle von Benzoesäure aus; die Fraction besteht demnach hauptsächlich aus Benzaldehyd.

II. 150–170°: 4 g; enthält wenig Benzaldehyd.

III. 170–190°: 13.7 g. Aus dieser Fraction wurde ein bei 176–178° siedendes, mit Alkohol, Aether u. A. mischbares Oel von der Zusammensetzung des Benzaldipropylketons,



gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: C 83.16, H 8.91.  
Gef. » » 83.32, 82.90, » 9.58, 9.47.

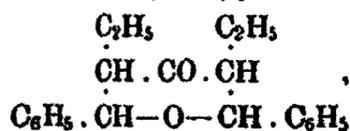
Das Keton vereinigt sich mit Malonsäureester zu einem Hydroresorcylsäureester (s. unten), woraus die Constitution desselben folgt.

IV. 200–235°: 8 g. Bei 200° wird das Destillat zähflüssig und oberhalb 220° bei einer äusseren Temperatur des Luftbades von etwa 270° geht der gesammte im Fractionskolben gebliebene Rückstand als dickes, beim Erkalten kaum noch flüssiges Oel unzersetzt über, welches bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Analyse: Ber. Procente: C 81.81, H 7.79.  
Gef. » » 81.98, 81.55, » 7.85, 7.86.

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gef. 292,  
ber. 308.

Die Zahlen weisen auf ein Hydropyronderivat hin,



entstanden in ähnlicher Weise aus Dipropylketon, wie das Dimethyldiphenylhydroxyron<sup>1)</sup> aus Diäthylketon. Brom, in Chloroform gelöst, wirkt substituierend ein.

<sup>1)</sup> Als Molekulargewicht desselben fand ich 273, ber. 280 für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.

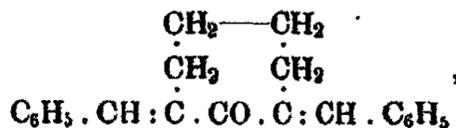
In einer alkalischen Mischung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Dipropylketon bleibt etwa die Hälfte des Aldehyds unverändert und lässt sich bei der Destillation im Vacuum aus den zuerst übergehenden Theilen abscheiden. Die übrigen Destillate verhalten sich ähnlich wie die oben beschriebenen.

Verwendet man an Stelle von Natronlauge eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat als Condensationsmittel, so findet man ausser Benzaldehyd noch Benzoësäureester.

#### Suberon und Benzaldehyd.

Das dem Dipropylketon in der Zusammensetzung so nahestehende Suberon reagirt leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd.

Das Dibenzalsuberon,



ist bereits von Wallach<sup>1)</sup> dargestellt worden, welcher Aldehyd und Keton mit Hilfe von Natriumäthylat vereinigte. Da das Condensationsmittel mitunter auf den Verlauf der Reaction von Einfluss ist, und da die Entstehung eines Pyronderivates aus Suberon wohl möglich war, so musste der Versuch unter den bisher eingehaltenen Bedingungen mit Alkalilauge wiederholt werden. Es ergab sich, dass Dibenzalsuberon auch in verdünnter wässrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kali- oder Natron-Lauge entsteht.

Schmp. 107°. Krystallisirt leicht aus wasserhaltigem Methylalkohol; löslich in Chloroform, Alkohol und Aether. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist orangeroth gefärbt.

Analyse: Ber. Procente: C 87.50, H 6.94.

Gef. » » 87.48, » 7.44.

Tetrabromid. In einer Lösung von Chloroform nimmt das Dibenzalsuberon 2 Mol. Brom auf (ohne Bromwasserstoffentwicklung), und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das anfangs ölige, beim Verreiben mit Alkohol bald erstarrende Additionsproduct zurück.

Schmp., nach vorübergehender Zersetzung, gegen 185° unter Gasentwicklung; fällt aus einer heissen Lösung in Eisessig auf Zusatz von etwas Wasser farblos krystallinisch aus; löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: Br 52.62.

Gef. » » 52.42.

Hiermit sind die beiden Doppelbindungen im Dibenzalsuberon festgestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1600.

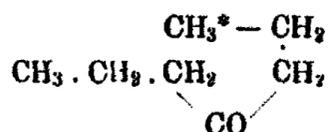
Für die Existenz eines siebengliedrigen Ringes im Suberon ist das Verhalten gegen Benzaldehyd im Verein mit der Thatsache entscheidend, dass durch Oxydation Normalpimelinsäure<sup>1)</sup> entsteht.

*Vergleich von Dipropylketon und Diäthylketon.*

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Dipropylketon verläuft sehr träge und bleibt unvollständig, denn nach den eben angeführten Versuchen liess sich bei Verwendung von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Keton etwa ein Dritteltheil des Aldehyds und in Gegenwart eines zweiten Moleküls Benzaldehyd die Hälfte desselben unverändert abdestilliren.<sup>2)</sup>

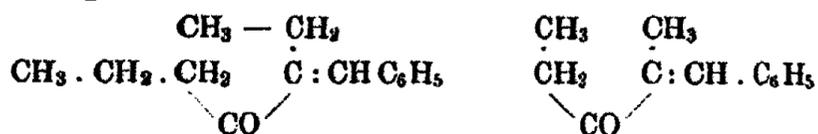
Dagegen ist unter denselben Umständen bei der Einwirkung von 1 oder 2 Mol. Benzaldehyd auf Diäthylketon nach etwa 3-wöchigem Stehen die Gesamtmenge des Aldehyds verschwunden, und man erhält bei 2 Mol. Benzaldehyd, neben Benzaldiäthylketon<sup>3)</sup>, 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Hydropyronderivat (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>).

Diesen Unterschied im Verhalten der beiden Ketone kann man veranschaulichen, wenn man dem Dipropylketon eine ringähnliche Formel zuertheilt:



Das mit dem Stern bezeichnete Methyl könnte die Addition von Benzaldehyd an das nahestehende Methylen erschweren; als ringförmiges Analogon des Dipropylketons würde ein  $\alpha$ -Aethylketopentamethylen anzusehen sein.

Nicht nur die Ketone selbst, sondern auch ihre Monobenzalverbindungen:



zeigen den erwähnten Unterschied in der Reactionsfähigkeit des mit CO benachbarten Methylen: Benzaldipropylketon vereinigt sich mit Benzaldehyd weniger leicht, als Benzaldiäthylketon.

Diese Differenz hoffte ich auch bei der Condensation mit einem Säureester wiederzufinden und liess deshalb auf die beiden unge-

<sup>1)</sup> J. Wislicenus und Mager, Ann. d. Chem. 275, 359; Markownikoff, diese Berichte 27, Ref. 48.

<sup>2)</sup> Man muss annehmen, dass diese Mengen wegen der unvermeidlichen Verluste noch zu gering angegeben sind.

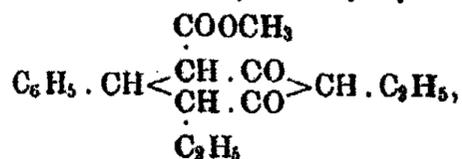
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 294, 296.

sättigten Ketone Malonsäuremethylester unter gleichen Bedingungen einwirken; ein wesentlicher Unterschied war jedoch nicht nachzuweisen.

Die Lösung von 0.30 g (0.36) Natrium, 1.70 g (2.10) Malonsäureester und 2.60 g Benzaldipropylketon (2.70 Benzaldiäthylketon) in 20—22 ccm wasserfreiem Methylalkohol wurde 7 Stunden im Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten in 150 ccm Wasser gegossen. Den unveränderten Ester und das Keton entfernte ich durch fünfmaliges Ausschütteln mit Aether, verjagte den im Wasser gelösten Theil des Aethers durch Einblasen von Luft und fällte den Hydroresorcylsäureester mit verdünnter Schwefelsäure aus.

Aus Benzaldiäthylketon erhielt ich 2.10 g, aus Benzaldipropylketon 1.95 g Hydroresorcylsäureester.

Der Methylester der Phenyldiäthylhydroresorcylsäure,



krystallisirt aus wasserhaltigem Methylalkohol in Prismen.

Schmp. 139°; einbasische Säure; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung.

Analysen: Ber. Procente: C 71.53, H 7.29.  
Gef. » » 71.08, 71.29, » 7.92, 7.95.  
Aequiv. durch Titr. gef. 294,  
ber. 302.

Der Methylester der Phenyldimethylhydroresorcylsäure ist bereits früher beschrieben<sup>1)</sup> worden.

Nachträglich erwähne ich, dass es gelungen ist, auch die zweibasische Hydroresorcylsäure selbst rein darzustellen. Man lässt die Lösung des Esters in überschüssiger alkoholisch-wässriger Kalilauge etwa 10 Tage stehen, verdunstet den Alkohol und fällt die Säure aus der mit Wasser verdünnten eiskalten Lauge mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die zuerst entstehende bräunliche Fällung wird entfernt, und beim Reiben mit dem Glasstabe erhält man kleine, vollständig farblose Krystalle.

Ber. Procente: C 69.23, H 6.15.  
Gef. » » 69.21, » 6.23.  
Aequiv. durch Titr. gef. 133,  
ber. 130.

Die frisch bereitete, im Exsiccator getrocknete Säure schmilzt bei etwa 124° unter Kohlensäureentwicklung, erstarrt dann und verwandelt sich in Phenyldimethylhydroresorcin; sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, wenig in Benzol, Chloroform, Petroläther und Wasser. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel braun und auf Zusatz von Wasser blauviolett gefärbt. Die reinsten Präparate erleiden nach monatelangem Aufbewahren dem Aussehen nach keine Veränderung und verlieren keine Kohlen-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 297 u. 311.

säure (Aequiv. gef. 182), der Zersetzungspunkt aber steigt allmählich auf 135—140°. Aus allen Präparaten geht durch Kohlensäureabspaltung ein und dasselbe Hydroresorcin hervor.

Das Phenyldimethylhydroresorcin,  $C_{14}H_{16}O_2$ , zeigt die violette Eisenchloridreaction nicht mehr, nur eine schwach bräunliche. Es erweicht beim raschen Erhitzen bei etwa 170° und schmilzt ohne vorhergehende Rothfärbung bei 190—192° zu einer gelben Flüssigkeit. Die Verbindung ist beim Aufbewahren unter Alkohol im verschlossenen Gefäß einige Zeit haltbar, sonst zerfließt sie allmählich.

Analysen: Ber. Procente: C 77.76, H 7.41.  
 Gef. » » 77.67, 77.57, » 7.87, 7.82.  
 Aequiv. durch Titr. gef. 211,  
 ber. 216.

#### *Pinakolin und Pinakon.*

Leicht und quantitativ vereinigt sich Pinakolin mit Benzaldehyd zu dem schön krystallisirenden Benzalpinakolin,



von welchem unten in einer besonderen Abhandlung ausführlicher die Rede ist. Das Pinakolin lässt sich mit Hilfe dieser Verbindung genau definiren.

Das Benzalpinakolin und sein Dibromid haben denselben Schmelzpunkt wie Benzalaceton und Benzalacetondibromid. Das Pinakolin reagirt jedoch nicht mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd wie Aceton, und die beiden Benzalverbindungen unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Malonsäureester.

Pinakon und Benzaldehyd treten in Gegenwart von Alkohol und 10-procentiger Natronlauge nicht mit einander in Verbindung. Der Aldehyd wurde nach mehrwöchigem Stehen in Benzalketopentamethylen übergeführt und in dieser Form wiedergewonnen; das Pinakon kam als Hydrat zur Wägung. Benzalpinakolin war nicht vorhanden: die Natronlauge veranlasst bei Zimmertemperatur keine Umlagerung von Pinakon in Pinakolin.

5 g Pinakon bleiben ferner unverändert:

bei 4-stündigem Kochen mit 70 g krystallisirter Soda und 25 ccm Wasser am Rückflusskühler;

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser im Rohr auf 120—130°.

Dagegen findet die Umlagerung in Pinakolin statt:

bei 12-stündigem Erhitzen mit 10 ccm Wasser und 0.5 g Oxalsäure;

bei 3—4-stündigem Kochen mit etwa 50-procentigen Lösungen von Weinsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure.

*Ueber complexe Benzaldehydverbindungen.*

Hochmolekulare Benzaldehydverbindungen, die in keiner einfachen Beziehung zum Keton stehen, werden für die Constitutionsbestimmung nicht brauchbar sein. Ueber ihren Bau und die Ursache ihrer Entstehung lässt sich in den meisten Fällen wenig sagen, es sei denn, dass die Verhältnisse so durchsichtig erscheinen, wie beim Benzalacetophenon und Dibenzaltriacetophenon<sup>1)</sup>.

Von den hochmolekularen Substanzen, die mir begegnet sind, führe ich hier einige an.

Aus Benzaldehyd und Methyl-*n*-propylketon bildet sich, neben öligen Benzalverbindungen, ein bei 197° schmelzender, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender Körper, welcher weder die Zusammensetzung einer einfachen Dibenzalverbindung, noch eines Hydropyranderivates hat.

Gef. Procente: C 83.4, 83.8, H 8.5, 8.6<sup>2)</sup>.

Die bei 233° schmelzende Benzaldehydverbindung<sup>3)</sup> eines unbekanntes Körpers im Acetonöl<sup>4)</sup> (Sdp. 65—80°) ist von Hrn. Hohm analysirt worden; sie enthält weder Stickstoff noch Schwefel.

Gef. Procente: C 85.3, 85.8, 85.2, 85.5, 85.6.

H 6.8, 6.5, 6.7, 6.9, 6.8.

Zu amorphen, complexen Verbindungen führt die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phoron oder Mesityloxyd in Gegenwart von Natronlauge.

Das Phoron, welches sich bekanntlich mit dem Aldehyd beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht vereinigt<sup>5)</sup>, verhält sich wie eine Verbindung mit CO·CH<sub>3</sub><sup>6)</sup>, und zwar nimmt 1 Mol. Phoron in wässrig-alkoholischer Lösung 2 Mol. Benzaldehyd auf.

Das Mesityloxyd sollte der Regel zu Folge nur mit 1 Mol. Aldehyd reagiren. Lässt man aber 1 Mol. Mesityloxyd und 2 Mol. Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge stehen, so verschwindet der Aldehyd, indem eine harzige Masse sich abscheidet. Diese erstarrt allmählich unter Wasser, lässt sich verreiben und durch Auflösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther einiger-

<sup>1)</sup> v. Kostanecki und Rossbach, diese Berichte 29, 1488.

<sup>2)</sup> Berechnet für  $(3C_5H_{10}O + 2C_7H_6O - 3H_2O)C_{79}H_{36}O_2$ :

C 83.7, H 8.7.

» »  $(4C_5H_{10}O + 3C_7H_6O - 4H_2O)C_{41}H_{50}O_3$ :

C 83.4, H 8.5.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1841.

<sup>4)</sup> Es entstammte der trocknen Destillation von amerikanischem, holzessigsaurem Kalk.

<sup>5)</sup> Claisen und Claparède, diese Berichte 14, 349.

<sup>6)</sup> Diese Beobachtung ist, wie Hr. Prof. Bredt mir mittheilt, bereits von Gillet gemacht worden. Bull. Acad. royale de Belgique, [3] 27, 121.

massen reinigen. Das Gewicht des gelblichen amorphen Körpers ist ungefähr gleich der Summe der angewandten Mengen Keton und Aldehyd. Er schmilzt zwischen 100° und 110°. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalinlösung ergaben 694 und 629, die Analysen von 2 durch fractionirtes Fällen gewonnenen Proben Folgendes:

I. C 82.0, 81.9, 82.6. II. 82.2, 81.8, 82.0.  
H 7.0, 7.0, 6.9. 6.7, 6.9, 6.9.

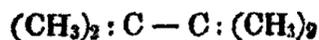
Auf eine weitere Untersuchung dieser Substanz und des ähnlichen Körpers aus Phoron wurde verzichtet, da die Bromirung, die Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. A. ebenfalls zu amorphen Producten führen. Der im Phoron und Mesityloxyd enthaltene Rest  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{CO}$  nimmt wahrscheinlich unter dem Einfluss der Natronlauge Wasser auf, verwandelt sich, wenn auch nur vorübergehend, in  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}$  und ermöglicht hierdurch die Verbindung mit Benzaldehyd. Nachweisbar ist die Existenz eines solchen Additionsproductes mit Wasser nicht, denn Phoron bleibt beim Stehen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge fast unverändert und wird beim Erwärmen der alkalischen Lösung im Wasserbad zersetzt.

#### 406. D. Vorländer und F. Kalkow: Ueber Benzalpinakolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahr hat Delacre <sup>1)</sup> die Ansicht geäußert, dass die bisher allgemein angenommene Constitution des Pinakolins als Methyl-tertiärbutyl-keton nicht die richtige sei; er glaubt vielmehr, Gründe zu Gunsten der von Friedel und Silva aufgestellten, aber in Vergessenheit gerathenen Formel



O

anführen zu können. Ueberraschend ist es, dass nach Delacre das von Butlerow aus Trimethyllessigsäurechlorid und Zinkmethyl<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. 122, 1202; 123, 245.

<sup>2)</sup> Zinkalkylsynthesen sind zur Constitutionsbestimmung nicht in dem Umfang verwendbar, wie häufig angenommen wird. Man findet in der Literatur die Angabe, dass die unsymmetrische Constitution des Succinylchlorids dadurch erwiesen wird, dass es mit Zinkäthyl  $\gamma$ -Diäthyl-oxybuttersäure entstehen lässt. Wenn aber das Succinylchlorid symmetrisch gebaut ist, so kann aus 2 Mol. Zinkäthyl und der einen der beiden COCl-Gruppen kaum etwas anderes, als ein tertiärer Alkohol sich bilden, d. h. Diäthyl-oxybuttersäure oder ihr Anhydrid. — Nichts sagend ist in diesem Fall

erhaltene Product nicht mit Pinakolin identisch sein soll<sup>1)</sup>. Steht doch dieser Angabe die unanfechtbare Thatsache gegenüber, dass aus Pinakolin Trimethyllessigsäure bzw. Trimethylbrenztraubensäure<sup>2)</sup> hervorgeht!

Diese Widersprüche machten es wünschenswerth, die Constitution des Pinakolins von Neuem zu bestimmen, und wir können mit Hülfe der Benzaldehydreaction zeigen, dass ein Zweifel an der gebräuchlichen Constitution des Pinakolins als Keton nicht zulässig ist.

Benzalpinakolin,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ .

entsteht leicht bei Zimmertemperatur aus Pinakolin (20 g) und Benzaldehyd (21.2 g), welche in 75 ccm Alkohol, 25 ccm Wasser und 20 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst sind. Das anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende, ölige Reactionsproduct sinkt nach einigen Tagen zu Boden und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. In der Flüssigkeit ist nach 9-tägigem Stehen unveränderter Benzaldehyd nicht mehr nachweisbar.

Man kann das Product sogleich absaugen, mit Wasser waschen und aus Weingeist umkrystallisiren, oder man lässt den Alkohol freiwillig verdunsten und destillirt das in Aether aufgenommene und getrocknete Benzalpinakolin im Vacuum, wobei es unter 25 mm Druck

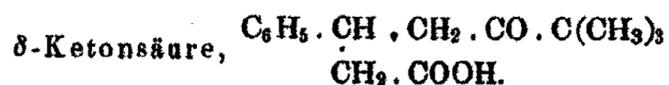
auch die Reduction des Succinylchlorids zu Butyrolacton. Von einer Aldehydcarbonsäure oder einem Succindialdehyd als durchaus möglichen Zwischenproducten der Reduction ist nach bekannten Analogien der Uebergang in  $\gamma$ -Oxybuttersäure zu erwarten. — Ferner wird sehr oft die Arbeit von Auger über das Verhalten des Säurechlorids gegen Benzol und Aluminiumchlorid citirt, obgleich alle Erfahrungen dazu führen, Aluminiumchloridsynthesen zur Constitutionsbestimmung von Halogenalkylen und -acylen nicht zu verwerthen. — Schliesslich ist das sogenannte asymmetrische Succinamid, wenn überhaupt ein einheitlicher Körper, nach Auger's eigener Beschreibung jedenfalls kein Diamid, und die Bildung eines asymmetrischen Imids kann ohne weiteres vor sich gehen, wenn die Succinaminsäure mit dem Rest  $-C(OH):NH$  sich in Anhydrid verwandelt. Alle diese Betrachtungen gelten in gleicher Weise für das Phtalylchlorid und seine Umwandlungsproducte.

D. V.

<sup>1)</sup> Delacre findet als Unterschied zwischen Pinakolin aus Pinakoa und zwischen Pinakolin aus Trimethyllessigsäurechlorid, dass ersteres mit gesättigter Bromwasserstoffsäure einen Niederschlag von Tetramethyläthylendibromid (v. Baeyer, diese Berichte 26, 2563) giebt, letzteres nicht. Nach unseren Versuchen entsteht aus reinem Pinakolin und rauchender Bromwasserstoffsäure keine Spur einer Fällung von Dibromid, wohl aber aus pinakonhaltigem Pinakolin.

<sup>2)</sup> Glücksmann, Wien. Monatsh. 10, 777.





Das Benzalpinakolin vereinigt sich mit Malonsäureester zu einer Ketonsäure; es ist demnach ein  $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton, und das Pinakolin enthält  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Alkyl}^1$ ).

Man fügt 18 g Benzalpinakolin zu einer Suspension von Natriummalonsäureäthylester (2.2 g Natrium, 17 g Ester) in wasserfreiem Aether, kocht die Mischung 6 Stunden und destillirt den Aether ab. Die Lösung des Rückstandes in Alkohol und überschüssiger Kalilauge bleibt 8–10 Tage stehen oder wird im Wasserbad erhitzt, um den entstandenen Ester zu verseifen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die Flüssigkeit abgekühlt und vom unveränderten Benzalpinakolin filtrirt. Verdünnte Schwefelsäure fällt aus der alkalischen Lösung eine ölige Säure, die krystallinisch erstarrt, wenn sie in Aether aufgenommen und bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung auf  $150\text{--}160^\circ$  erhitzt wird. Man erhält 17 g der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirenden, einbasischen Ketonsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ .

Schmp.  $124^\circ$ ; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, weniger löslich in kaltem Wasser; die alkoholisch-wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 72.57, H 8.06.

Gef. » » 72.13, » 8.26.

Aequiv. durch Titr. gef. 252.  
ber. 248.

Die Oximsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$  entsteht beim Kochen der wässrigen alkoholischen Lösung der Ketonsäure mit freiem Hydroxylamin.

Schmp.  $131^\circ$ ; reagirt sauer; löslich in verdünnter Salzsäure, in ätzendem und kohlenaaurem Alkali; löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus wässrigem Alkohol in flachen prismatischen Krystallen; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Hydroxylamin und Ketonsäure (Schmp.  $124^\circ$ ).

Analyse: Ber. Procente: N 5.32.

Gef. » » 5.47.

Aequiv. durch Titr. gef. 265.  
ber. 263.

Das Amid  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$  wurde durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und durch Schütteln des so entstehenden Anhydrids mit concentrirtem wässrigem Ammoniak gewonnen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zugleich zeigt die Reaction die Abwesenheit von  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  an, sonst müsste ein Hydroresorcin entstehen.

<sup>2)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 294, 335.

Schmp. 133°; reagirt neutral; unlöslich in Natronlauge; löslich in Alkohol und Chloroform, kaum löslich in Aether; krystallisirt aus kochendem Wasser oder Benzol in flachen Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: C 72.88, H 8.50, N 5.67.  
Gef. » » 72.82, » 8.72, » 5.93.

Dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ .

Giebt man 1 Molekül Brom zu einer mit kaltem Wasser gekühlten Lösung von 1 Molekül Benzalpinakolin in Chloroform, so wird das Halogen ohne Bromwasserstoffabspaltung vom Keton aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhält man das aus kochendem Alkohol in schönen Prismen krystallisirende Dibromid in quantitativer Ausbeute.

Schmp. 124°; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, weniger in Petroläther.

Analyse: Ber. Procente: C 44.82, H 4.60, Br 45.97.  
Gef. » » 44.90, » 4.74, » 45.82.

$\beta$ -Diketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ .

Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid gewinnt man kein Acetylderivat von der Formel



sondern das um 1 Mol. Wasser reichere Benzoyl-trimethylacetyl-methan. Die Reaction ist bei Verwendung von 30 g Dibromid und der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (2 Mol.) in 6-procentiger abs. alkoholischer Lösung nach etwa 15-stündigem Kochen beendet; die Titration ergiebt, dass beide Bromatome in Bromkalium verwandelt sind. Die neutrale Flüssigkeit wird durch Abdunsten möglichst vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende, in Aether aufgenommene und mit Chlorcalcium getrocknete Diketon siedet unter 25 mm Druck bei 161—165°; erhalten 12 g. Ein geringer harziger Rückstand bleibt im Fractionirkolben zurück; der aus einigen Tropfen bestehende Vorlauf riecht nach Acetophenon.

Mit Alkohol, Aether u. a. mischbares Oel; kaum löslich in Natronlauge; färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

Dass diese Verbindung ein  $\beta$ -Diketon ist, folgt aus ihrem Verhalten bei der Bromirung, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und bei der Spaltung mit Alkalien.

Die Bromirung des in Chloroform gelösten Diketons führt bei Zimmertemperatur zu einem Monobromsubstitutionsproduct

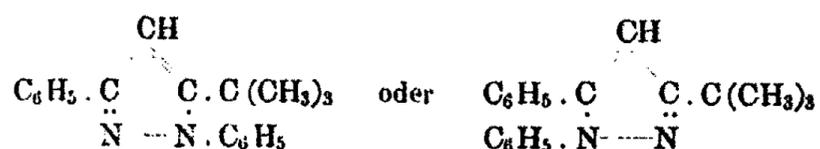


welches aus Methylalkohol in glänzend weissen Prismen krystallisirt.

Schmp. 106°; löslich in Natronlauge, nicht in Kohlensäurem Natrium; löslich in Alkohol, Benzol und warmem Aether; beim Kochen mit Alkalilauge wird der stechende Geruch des *m*-Bromacetophenons bemerkbar; giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 55.12, H 5.30, Br 28.27.  
Gef. » » 55.33, » 5.83, » 27.50.

Durch 5-stündiges Erhitzen von 2 g Phenylhydrazin mit 3 g Diketon und 5 ccm Eisessig im Wasserbad entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Verlust von 2 Mol. Wasser ein Pyrazolderivat



Es wird aus der Eisessiglösung durch Wasser zunächst als dickes Oel gefällt, erstarrt nach der Destillation im Vacuum allmählich vollständig und krystallisirt dann aus Alkohol oder Essigsäure in nahezu farblosen Prismen. Erhalten 2.3 g.

Schmp. 77°; Sdp. 229—231° unter 25 mm Druck; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird kein Phenylhydrazin abgespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 82.60, H 7.25, N 10.15.  
Gef. » » 82.84, » 7.65, » 10.48.

Spaltung mit Alkalien. Das Diketon wurde mit concentrirter Kalilauge 8 Stunden im Sandbad am Rückflusskühler gekocht. Es leistete der Lauge einigermaßen Widerstand, sodass bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdampf ein Theil unverändert überging. Das Destillat bestand im Uebrigen aus Acetophenon, kenntlich am Siedepunkt, Geruch und am Schmelzpunkt des Phenylhydrazons (104°). Die alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure bei der Destillation mit Wasserdampf Trimethyllessigsäure; Benzoësäure war nicht nachweisbar.

Analyse des trimethyllessigsauren Silbers.

Ber. Procente: Ag 51.68.  
Gef. » » 51.10.

Bei andern Versuchen galt es, das Diketon in einer Operation darzustellen und zu spalten: Das Dibromid (30—40 g) wurde mit überschüssigem Kaliumhydroxyd (6 Mol.) in alkoholischer Lösung 2 Tage gekocht. Auch hierbei blieb das Diketon zum Theil unverändert und erst nach dem Abdestilliren des Alkohols, nach Ersatz desselben durch Wasser und nach abermaligem 2-tägigem Kochen gab

das Oel keine Eisenchloridreaction mehr<sup>1)</sup>. Es konnte durch Destillation in Pinakolin und Acetophenon zerlegt werden. In der alkalischen Flüssigkeit befand sich Benzoesäure und Trimethylessigsäure (Schmp. 35°, Sdp. 162—165°).

Die Spaltung des Diketons zeigt Folgendes:

In das Benzalpinakolin und das Diketon sind die Bestandtheile des Pinakolins eingetreten, ohne eine tiefer gehende Veränderung erlitten zu haben (Abspaltung von Pinakolin).

Im Pinakolin ist der Rest der Trimethylessigsäure enthalten (Abspaltung von Trimethylessigsäure).

Die Vereinigung mit Benzaldehyd wird vermittelt durch  $\text{CH}_3\text{CO}$  im Pinakolin und nicht durch  $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ . (Abspaltung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und nicht  $\text{Alk} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ).

Die Untersuchung führt demnach unabhängig von allen früheren Arbeiten über das Pinakolin zu dem gleichen Resultat wie diese, und alle Bedenken gegen die bisher gebräuchliche Constitution der viel genannten Verbindung dürften endgültig beseitigt sein.

#### 407. Eug. Bamberger und Jac. Kunz: Umlagerung von Sulfonsäuren. (II.)<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 4. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Wie unlängst<sup>3)</sup> mitgetheilt wurde, verwandelt sich  $\beta$ -Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd in ein Gemenge von Phenylsulfaminsäure und Orthoanilinsulfonsäure. Das Interesse für die Entstehungsbedingungen dieser Isomeren hatte seiner Zeit Versuche veranlasst, die erstgenannte Säure in die zweite umzu-

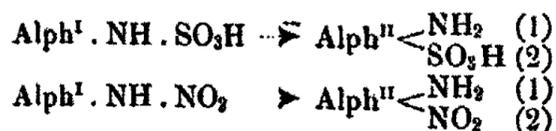
<sup>1)</sup> Eine solche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalilauge spricht dafür, dass die bekannten, durch Condensation mit Natriumäthylat entstehenden, leicht zersetzbaren  $\beta$ -Diketone Verbindungen anderer Art sind, als die oben beschriebene Substanz. Dieselbe ist aber mit dem von J. Wislicenus aus Benzalacetophenondibromid dargestellten Dibenzoylmethan verwandt, von dessen Existenz wir erst vor Kurzem Kenntniss erhielten (Chem. Centr.-Bl. 1897, II, 261). Das analoge Verhalten von Pinakolin und Acetophenon steht in bester Uebereinstimmung mit der Constitution der beiden Ketone.

<sup>2)</sup> No. I s. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654.

Die Reaction:  $\text{Alph. NH} \cdot \text{OH} + \text{SO}_2 = \text{Alph. NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} + \text{Alph}^n \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$  trifft allgemein (nach den bisherigen Erfahrungen) für  $\beta$ -Alphylhydroxylamine zu. Näheres darüber später.

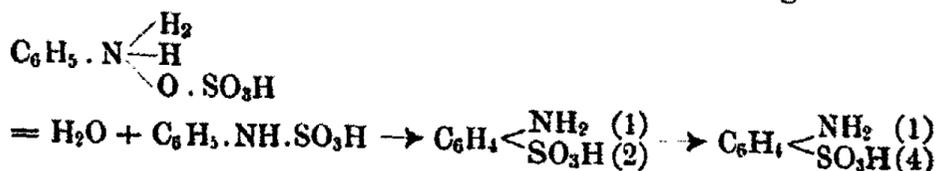
lagern — Versuche, deren Resultat indess den Erwartungen insofern nicht entsprach, als das thatsächlich aus Phenylsulfaminsäure erhaltene Isomerisationsproduct sich als Para- und nicht als Orthoanilinsulfosäure erwiesen hatte.

In der Meinung, dass dieser Misserfolg nur durch die früher benutzte Versuchsanordnung bedingt war, haben wir dieselbe wesentlich abgeändert und nun in der That die gewünschte Wanderung der Sulfogruppe in die Orthostellung erreicht. Als wirksames Agens diente ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und englischer Schwefelsäure, welches für einen ganz analogen<sup>1)</sup> Vorgang — die Isomerisation der Diazosäuren zu kernnitrierten Aminbasen — schon so häufig die besten Dienste<sup>2)</sup> geleistet hatte:

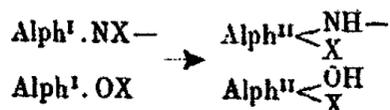


Die Thatsache, dass sich Anilidosulfonsäure bei höherer Temperatur in Para-, bei niedriger aber in Ortho-Anilinsulfosäure verwandelt, legte die Vermuthung nahe, dass das Orthoderivat durch Temperaturerhöhung zum Parakörper isomerisirt werden könne. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist dies auch der Fall.

Aus den von Bamberger und Hindermann resp. von uns beobachteten Umlagerungsprocessen ergiebt sich in Bezug auf die Bildungsphasen der Sulfanilsäure (welche bekanntlich aus Anilin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur entsteht) mit Wahrscheinlichkeit die aus nachstehenden Formeln ersichtliche Auffassungsweise:



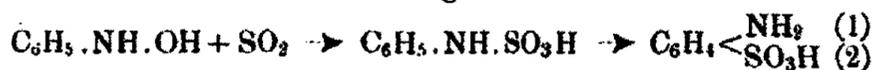
<sup>1)</sup> Welcher Art das X sein muss, damit seine Wanderung aus der Seitenkette in den Kern erfolgt:



ist noch nicht festgestellt; dass die Acidität des Substituenten nicht, oder doch nicht allein, die Vorbedingung dieses Umlagerungsprocesses ist, beweist wohl die Thatsache, dass weder Trichloracetanilid noch Benzolsulfanilid unter den für Alkyl-Nitramine, -Hydroxylamine, -Sulfaminsäuren, -Nitrosamine bewährten Bedingungen isomerisirt werden konnten. Bamberger.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 80, 1253.

Ferner dürfte auch die unlängst aufgeworfene Frage »entsteht Orthoanilinsulfosäure aus Phenylhydroxylamin und Schwefeldioxyd unabhängig von der gleichzeitig gebildeten Phenylsulfaminsäure oder aber als Umwandlungsproduct derselben« durch die heute mitgetheilten Versuche im Sinne der zweiten obiger Eventualitäten entschieden sein:



*Umlagerung von Phenylsulfaminsäure in o-Anilinsulfosäure.*

9 g anilidosulfonsaures Kalium<sup>2)</sup> wurden mit einer Lösung von 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in 25 ccm Eisessig allmählich unter Kühlung vermischt und etwa 80 Stunden im Eisschrank belassen. Alsdann wurde der Kolbeninhalt, welcher auch bei Zimmertemperatur einen dicken Krystallbrei bildete, durch andauerndes Kochen mit viel Wasser theilweise entsäuert, mit Baryt alkalisirt und nach der Filtration des Baryumsulfats durch Dampfdestillation von geringen Mengen (im Condenswasser verbleibenden) Anilins befreit.

Der mit Schwefelsäure stark angesäuerte und abermals filtrirte Destillationsrückstand lieferte nach hinreichendem Einengen beim Erkalten einen Krystallanschuss im Gewicht von nahezu 4 g, welcher fast reine Orthoanilinsulfosäure darstellte. Einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, erwies sie sich krystallwasserfrei — entsprechend den Angaben<sup>3)</sup> von Thomas — und ergab

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ .

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.13.

Zu weiterer Identificirung verwandelten wir sie folgeweis in Orthodiazobenzolsulfosäure, Orthochlorbenzolsulfosäure, deren Chlorid und Amid. Letzteres krystallisirte aus erkaltendem Xylol in seidenglänzenden Nadeln, schmolz constant bei  $188^\circ$  — genau übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat — und zeigte folgenden Stickstoffgehalt:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.28. (Kunz)

<sup>1)</sup> vgl. die Bildung von Diazobenzolsäure aus Anilinnitrat, diese Ber. 28, 400.

Dass Anilin durch Chlorsulfosäure oder rauchende Schwefelsäure in der Kälte in Phenylsulfaminsäure umgewandelt wird, ist von W. Traube schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden (diese Berichte 23, 1654).

<sup>2)</sup> Aus reinem Baryumsalz durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat. Ersteres enthält mittels Säure abspaltbaren Schwefel 12.65 resp. 12.40 pCt. Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{aq}$ : 12.37 pCt.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chemie 186, 128.

*Umlagerung von Ortho- in Para-Anilinsulfosäure.*

8 g der ersteren wurden mit 25 g concentrirter Schwefelsäure 7 Stunden auf 180–190° erhitzt. Der Kolbeninhalt schied, in Eiswasser gegossen, eine reichliche Menge einer rückstandslos in Alkali löslichen, krystallinischen Fällung aus; das röthlich gefärbte Filtrat, mit Barytwasser von der Schwefelsäure grösstentheils befreit und unter Thierkohlezusatz eingedampft, ergab eine weitere, geringe Menge derselben Substanz. Totalausbeute annähernd 7 g.

Aus erkaltendem Wasser krystallisirte diese Säure in glasglänzenden, wasserhellen (nach Hrn. Prof. Grubenmann's Feststellung doppeltbrechenden und gerade auslöschenden) Tafeln von pinakoïdaler Ausbildung, dem Habitus nach nicht zu unterscheiden von einem Präparat käuflicher Sulfanilsäure, das man unter gleichen Umständen krystallisiren liess. Beide Präparate verwitterten beim Liegen an der Luft und enthielten, nachdem sie zwischen Fliesspapier gepresst waren, ein Molekül Krystallwasser — entsprechend den Angaben Limpricht's<sup>1)</sup> über Sulfanilsäure:

Analyse: Ber. für  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3H \end{array}\right\rangle + H_2O$ .

Ber. Proc.: H<sub>2</sub>O 9.37.

Gef. » » 9.53. (im Umlagerungsproduct)

Gef. » » 9.55. (im käuflichen Präparat)

Die bei 140° entwässerte (aus Orthosulfonsäure erhaltene) Substanz zeigte den der Formel  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3H \end{array}\right\rangle$  entsprechenden Stickstoffgehalt:

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.11. (Kunz)

Zum Zwecke sichererer Identificirung führten wir das Isomerisationsproduct noch in Chlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid und Amid über. Letzteres krystallisirte aus siedendem Xylol in zolllangen Nadeln, welche den Schmelzpunkt<sup>2)</sup> von 144° sowie alle übrigen Eigenschaften des *p*-Chlorbenzolsulfonsäureamids besaßen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$ .

Procente: N 7.31.

Gef. » » 7.50. (Müller)

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 177, 76.

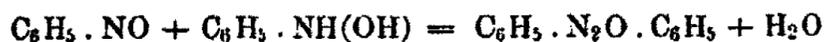
<sup>2)</sup> Goslich, ibid. 180, 106.

408. Eug. Bamberger und Edmond Renaud:  
Ueber alphylierte und alkylirte Hydroxylamine.

[VII. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 11. October.)

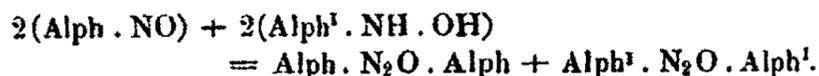
Die nachfolgenden Beobachtungen, über welche bereits vor einiger Zeit an anderer Stelle <sup>1)</sup> berichtet wurde, sind aus der Beschäftigung mit dem Nitrosobenzol hervorgegangen. Wir haben das Verhalten dieses Körpers unter Anderem auch gegenüber  $\beta$ -Phenylhydroxylamin untersucht und festgestellt, dass er ohne Bildung von Nebenproducten quantitativ im Sinne der Gleichung:



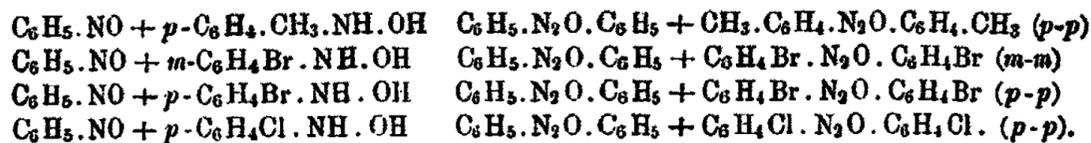
einwirkt. Diese Gleichung ist typisch für die Wechselwirkung zwischen Alphyhydroxylaminen und Nitrosoalphylen und involviret eine bequeme Darstellungsmethode der Azoxykörper <sup>1)</sup>. Ausser Azoxybenzol haben wir so bereitet:

*m*-Azoxytoluol (37°), *p*-Azoxytoluol (69°), *p*-Dichlorazoxybenzol (154°), *m*-Dibromazoxybenzol (109—110°), *p*-Dibromazoxybenzol (169—170°).

Nitroso- und Hydroxylamin-Verbindungen, welche verschiedene Alphyle enthalten, erzeugen ein Gemisch zweier »einfacher« Azoxykörper <sup>2)</sup>:



Beispielsweise wurde erhalten aus:



<sup>1)</sup> Contribution à l'étude des Hydroxylamines et du Nitrosobenzène. Thèse de doctorat par Edm. Renaud. Rennes 1896. Einiges auch (in kurzem Auszug) in: Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich 41 (1896), 174.

<sup>2)</sup> Für welche sich — zumal mit Rücksicht auf die »gemischten« — die Bezeichnung »Diimidooxyde« empfehlen würde;  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  beispielsweise wäre Phenyl-nitrophenyl-diimidooxyd zu nennen. Wir behaupten übrigens nicht, dass bei obiger Reaction nicht auch »gemischte« Azoxykörper entstehen; es ist uns aber nicht gelungen, dieselben neben den »einfachen« aufzufinden.

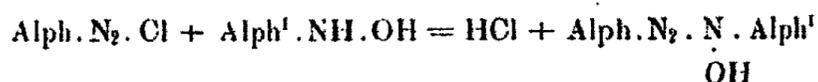


nicht zum Ziel, offenbar, weil Bisnitrosobenzyl eben kein (monomolekulares) Nitrosoalkyl<sup>1)</sup> ist.

Die Oxydation des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins<sup>2)</sup> durch Nitrosobenzol ist übrigens ein ziemlich verwickelter Process; neben den Hauptproducten, Bis-Azoxybenzyl und Azoxybenzol, entstehen  $\alpha$ -Benzaldoxim, Benzaldehyd,  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, Azobenzol, Anilin etc. — Körper, welche, wie leicht ersichtlich, theils als Oxydationsproducte des Benzylhydroxylamins, theils als Reductionsproducte des Nitrosobenzols zu betrachten sind.

Die bei der Einwirkung<sup>3)</sup> des letzteren auf  $\beta$ -Methylhydroxylamin erzeugten Substanzen, den Analysenresultaten nach möglicherweise ein Gemisch von Azoxymethan und Azoxybenzol, haben wir bei den geringen Mengen, über die wir bisher verfügten, nicht zu trennen vermocht.

Wie bei früherer Gelegenheit<sup>4)</sup> angedeutet wurde, vereinigen sich  $\beta$ -Alphylhydroxylamine mit Diazoniumsalzen im Sinne der Gleichung:



zu Diazooxyamidverbindungen<sup>5)</sup>, von welchen bereits eine grössere Anzahl in verschiedenen Dissertationen<sup>6)</sup> beschrieben worden ist. Diese Körper, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und durch eine ebenso empfindliche wie charakteristische Eisenreaction<sup>6)</sup>, ferner durch Bildung oft schön krystallisirender Kupfersalze ausgezeichnet, eignen sich ebensowohl zur Erkennung und Abscheidung

<sup>1)</sup> Dass die Molekulargrösse des Nitrosobenzols der einfachen Formel  $\text{C}_6\text{H}_5. \text{NO}$  entspricht, habe ich schon im Sommer 1894 festgestellt, bisher aber nicht erwähnt:

Nitrosobenzol. Mol.-Gewicht: Ber. 107.

Gef. 102, 112, 117 (kryoskop. in Eisessig).

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin wird von Nitrosobenzol — wenn überhaupt — äusserst träge angegriffen. Für die Entstehung eines Diazobenzolbenzyläthers  $\text{C}_6\text{H}_5. \text{N}_2. \text{O. C H}_2. \text{C}_6\text{H}_5$  haben sich keine Anhaltspunkte ergeben.

<sup>3)</sup> Die Einwirkung von Nitrosoalphylen (und ebenso von Diazoniumsalzen) auf Hydroxamsäuren soll später studirt werden.

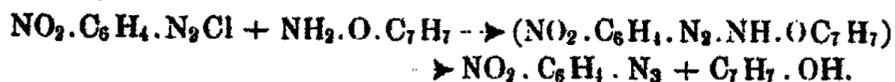
<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 104.

<sup>5)</sup> Der Herren Blaskopf, Wien, 1896 — Stiegelmann, Strassburg, 1896 — L'Orsa, Wiesbaden, 1896 — Hindermann, Basel, 1897 — Büsdorf und Feilemann (letztere beiden noch ungedruckt).

<sup>6)</sup> Eisenchlorid färbt die alkoholischen Lösungen meist blaugrün. Nach bisherigen Erfahrungen scheint es, dass überhaupt Verbindungen vom Typus  $\text{Alph. N} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{R} \end{matrix}$  intensive (vermuthlich auf Salzbildung beruhende) Eisenfärbungen geben. Vergl. z. B. Dissertation von Blaskopf (1896) S. 33, 38, 41, 43 etc. und andere oben citirte Dissertationen.

von Diazoverbindungen wie von Hydroxylaminen — gleichviel ob letztere der aromatischen oder der Fettreihe angehören. Im Folgenden finden sich eine Reihe »gemischter« Diazooxyamidoverbindungen vom Typus  $\text{Alph. N}_2 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{OH}}{\text{Alk}}}$  erwähnt<sup>1)</sup>.

Zum Schluss sei bemerkt, dass wir dem Studium der Einwirkung von Diazosalzen auf  $\beta$ -Hydroxylamine analoge Versuche mit den isomeren  $\alpha$ -Verbindungen oder vielmehr mit  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin (denn dies ist der einzige bisher untersuchte Vertreter) angereicht haben. Dieselben ergaben nicht die erwarteten Isomeren der »Diazooxyamidoverbindungen«, sondern deren Zerfallsproducte: Diazoimide und Benzylalkohol:



Dieser Reactionsverlauf entspricht den Beobachtungen E. Fischer's<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol, welche bekanntlich zur Bildung von Diazobenzolimid und Wasser führt.

Indem wir die Einzelheiten unserer Versuche über die Wechselwirkung zwischen Nitrosoalphylen und Alphyhydroxylaminen einer späteren Abhandlung vorbehalten, in welcher über die Chemie der aromatischen Hydroxylamine zusammenfassend berichtet werden soll, beschreiben wir hier nur die

*Einwirkung von Nitrosobenzol auf  $\beta$ -Benzylhydroxylamin*

*Bis-Azoxybenzyl  $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{O}]_2$ .*

Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 9.5 g Nitrosobenzol (1.5 Mol.)<sup>3)</sup> fügt man unter mässiger Kühlung und eifrigem Rühren portionenweis 7.3 g (1 Mol.) reines Benzylhydroxylamin. Farbe und Geruch des ersteren verschwinden ziemlich rasch. Am folgenden Tag findet man einen reichlichen, weissen, krystallinischen Absatz von Bis-Azoxybenzyl am Boden des Gefässes; durch Abdestilliren der Mutterlauge bis auf ein Viertel des Volums, starkes Abkühlen etc. erhält man eine zweite Krystallisation. Dies gegen 200° schmelzende Rohproduct, im Gesamtgewicht von 4.5 g, kann durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Zusatz von Aether oder Ligroin oder besser noch durch Umkrystallisiren aus Xylol oder schmelzendem Naphtalin

<sup>1)</sup> Die dort beschriebene Säure  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}}}$

zeigt, dass auch  $\beta$ -Hydroxylaminofettsäuren sich bequem in Form von Diazooxyamidoverbindungen abscheiden lassen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Phys. 190.

<sup>3)</sup> Ueber die Reaction bei Verwendung äquimolekularer Mengen s. Thèse von E. Renaud S. 36.

unschwer gereinigt werden. Es ist in Aether und in Alkohol, auch kochendem, sehr schwer, in siedendem Chloroform ziemlich leicht und in siedendem Xylol sehr leicht löslich; aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in weissen, zu Warzen gruppirten Nadeln vom constanten Schmp. 210—211°.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O$ .

Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.0, 74.2, » 6.06, 6.29, » 12.47, 12.50.

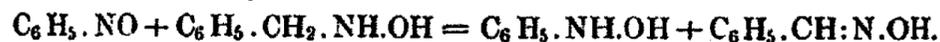
Die unter Anwendung schmelzenden Naphtalins ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Beckmann verdanken, ergab die Formel  $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O]_2$ :

Molekular-Gewicht Ber. 452.

Gef. 479, 463.

Eine durch Kochen erzielte und wieder abgekühlte eisessigsäure Lösung von Bis-Azoxybenzyl wird durch  $\alpha$ -Naphtylamin momentan schon in der Kälte sehr intensiv violettroth gefärbt; erhitztes Phenol wird beim Eintragen der Substanz orangeroth; die Ursache dieser Erscheinungen muss noch festgestellt werden. Liebermann's Reaction ist der Verbindung nicht eigen.

$\beta$ -Benzylhydroxylamin wird durch Nitrosobenzol zur Hauptsache zu Bis-Azoxybenzyl, in geringerem Grade aber gleichzeitig zu  $\alpha$ -Benzaldoxim oxydirt:



Beide Körper, Benzaldoxim wie Phenylhydroxylamin, konnten unschwer aus dem Filtrat des Azoxybenzyls isolirt werden; ausser ihnen fanden sich<sup>1)</sup> darin noch vor: Bis-Azoxybenzyl, Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, Benzaldehyd (Krystalle vom Schmp. 200—202°, Krystalle vom Schmp. 160° und rothe Oele) — die eingeklammerten Substanzen in zu geringer Menge, um untersucht werden zu können.

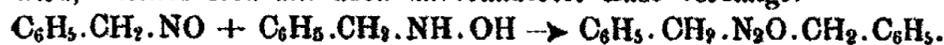
Behrend und König beschreiben<sup>2)</sup> unter den (mittels Chromsäure) erhaltenen Oxydationsproducten des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins unter Anderem eine Substanz vom Schmp. 197—198°, welcher sie die Formel  $C_{14}H_{13}N_2O$ , zuertheilen. Wir halten es für möglich, dass dieselbe (nicht vollkommen reines) Bis-Azoxybenzyl ist, da aus den Angaben der Genannten hervorgeht, dass sie den Körper der geringen Ausbeute halber nicht in ganz tadellosen Zustand gewinnen konnten<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ueber die Art der Verarbeitung dieser Mutterlauge findet man nähere Angaben in Hrn. Renauld's Thèse.

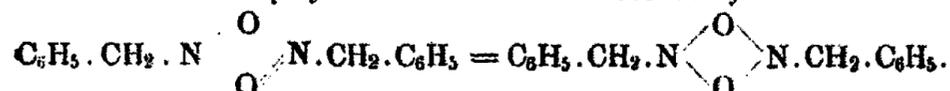
<sup>2)</sup> Ann. d. Chemie 263, 211.

<sup>3)</sup> Mit Rücksicht auf die Frage nach der Entstehungsart des Bisnitrosylbenzyls wäre es sehr dankenswerth, wenn Hr. Prof. Behrend unsere Vermuthung betreffs des Körpers vom Schmp. 197—198° auf ihre Richtigkeit prüfen würde.

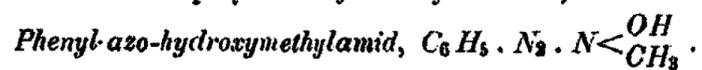
Was den Oxydationsmechanismus betrifft, dem das »Bisazoxybenzyl« seine Entstehung verdankt, so vermuthen wir, dass  $\beta$ -Benzylhydroxylamin zunächst zu (monomolekularem) Nitrosobenzyl oxydirt wird, welches sich mit noch unveränderter Base vereinigt:



Dass gerade Nitrosobenzol (vorwiegend) in diesem Sinne einwirkt, ist vielleicht auf seine im Verhältniss zu anderen Agentien (wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorwasser) geringe Oxydationsgeschwindigkeit zurückzuführen, welche zur Folge hat, dass das zunächst entstandene Nitrosobenzyl noch hinreichende Mengen Benzylhydroxylamin vorfindet, um mit ihm Bis-Azoxybenzyl erzeugen zu können; im anderen Falle polymerisirt sich das Nitrosobenzyl:



Alphylazohydroxyamide<sup>1)</sup>.



Die Isolirung des zur Darstellung dieser Verbindung nöthigen  $\beta$ -Methylhydroxylamins ist unnöthig; es genügt, eine wässrige Lösung herzustellen, indem man 1 g Nitromethan und  $\frac{1}{2}$  g Salmiak in 25 cem Wasser aufnimmt und allmählich unter Wasserkühlung innerhalb 15–20 Minuten 1 g (80-procentigen) Zinkstaubs hinzufügt; unverändertes Nitromethan ist aus der (angesäuerten) Lösung durch Dampfdestillation leicht wiederzugewinnen. Hinzufügen weiterer 2 g Zinkstaub bringt zwar den Vortheil vollständigerer Ausnützung des Nitromethans, vermindert aber — in Folge zu starker Reduction — die Reinheit des Präparats. Für die Combination mit Diazoniumsalzen ist übrigens die Anwesenheit sehr geringer Mengen Methylamin oder Ammoniak<sup>2)</sup> ohne Bedeutung.

Zu einer so bereiteten, essigsäuren Lösung von  $\beta$ -Methylhydroxylamin setzt man langsam und unter Umrühren bei 0–5° eine über-

<sup>1)</sup> Die übliche Bezeichnung »Diazoamidverbindungen« ist, worauf schon von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde (diese Berichte 27, 1857) kaum durchführbar; ich erlaube mir, für dieselben den Namen »Azoamide« z. B. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$  »Phenylazotoluidid« vorzuschlagen; Hr. Hantzsch empfahl (l. c.) »Diazoamide«.

Die im Text beschriebenen »Diazooxyamidkörper« nenne ich dementsprechend »Azohydroxyamide«;  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  z. B. Phenylazohydroxymethylamid.

<sup>2)</sup> Bisweilen — aber durchaus nicht immer — gelang es, die Reduction des Nitromethans mit Zinkstaub und Wasser so zu leiten, dass neben Methylhydroxylamin weder Methylamin noch Ammoniak nachweisbar war.

schlüssiges Natriumacetat enthaltende Lösung von Diazobenzolchlorid. Das alsbald ausfallende Phenylazohydroxymethylamid, welches in den üblichen Agentien ausser Petroläther schon in der Kälte leicht löslich ist, wird aus letzterem Solvens unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt; es bildet rein weisse, seideglänzende, dendritisch angeordnete Nadeln vom Schmp. 69—70°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_3$ .

Procente: C 55.62, N 27.81, H 5.96.

Gef. » » 55.45, 55.51, » 28.11, 28.17, » 6.2, 6.1.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive grünblaue, in der alkoholisch-wässrigen Lösung eine rein indigblaue Färbung.

Alkoholisches Kupferacetat scheidet aus der concentrirten, alkoholischen Lösung sehr bald, aus verdünnterer erst nach längerem Stehen ein braunrothes, sehr charakteristisches, normal zusammengesetztes Kupfersalz ab, welches sich in kochendem Alkohol leicht mit tief brauner Farbe auflöst, um beim Erkalten reichlich in Form dunkel braunrother, bronzeglänzender, kammartig gezackter Nadeln auszukrystallisiren; bei langsamer Abscheidung entstehen prachtvolle diamantglänzende, fast schwarze Prismen von hohem specifischem Gewicht. Zerrieben geben sie einen rothen Strich. Sie schmelzen bei 156° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \text{Cu} \end{matrix}$ :

Ber. Procente: Cu 17.40.

Gef. » » 17.17.

Fehling's Lösung fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung rosa-fleischfarbige Flocken (eines basischen Kupfersalzes?), welche sich beim Kochen der Flüssigkeit in Kupferoxydul zu verwandeln scheinen.

Mineralsäuren zerlegen das Azohydroxyamid beim Erwärmen sehr rasch in seine Generatoren; darauf beruht zweifelsohne auch die intensive violette Färbung, welche essigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin in der Hitze hervorruft.

*p*-Nitrophenyl-azo-hydroxymethylamid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

entsteht analog dem zuvor beschriebenen Körper aus *p*-Nitrodiazobenzol und  $\beta$ -Methylhydroxylamin; man reinigt es durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz. Diamantglänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 231°, welche von Benzol, Chloroform und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, erheblich leichter beim Kochen aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_3$ .

Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 42.82, 42.75, » 4.12, 4.15, » 28.70, 28.80.

Löst sich, besonders beim Erwärmen, mit sehr intensiver, tiefrother Farbe in Alkalien; das in überschüssiger Lauge schwerlösliche, leicht isolirbare Natriumsalz krystallisirt in prächtig bronze-glänzenden, rothvioletten Nadeln, welche sich in kohlensäurefreier Atmosphäre ohne Veränderung aufbewahren lassen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Azohydroxyamids dunkelgrün, alkoholisches Kupferacetat fällt bräunlich-gelbe, voluminöse Flocken — in der Kälte nicht viel, da die kalt hergestellte alkoholische Lösung nur wenig Substanz enthält.

Mineralsäuren zerlegen dieselbe beim Kochen allmählich in Diazoniumsalz und Methylhydroxylamin; Eisessig vermag nicht in gleichem Sinne zu wirken, denn eine Lösung in diesem Solvens wird auch bei minutenlangem Kochen durch  $\alpha$ -Naphthylamin nicht merkbar gefärbt.

*p*-Nitrophenyl-azo-methoxymethylamid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ .

Zu einem auf dem Wasserbad erhitzten Gemisch von 2 g (1 Mol.) des vorigen Körpers, 100 cem Alkohol und 2.88 g (2 Mol.) Jodmethyl lässt man sehr allmählich — im Verlauf von 3—4 Stunden — die alkoholische Lösung von 1.12 g (2 Mol.) Kali hinzutropfen; in dem Maasse, wie die Methylierung fortschreitet, verschwindet die anfangs auftretende violettrothe Farbe des Kaliumsalzes; ist sie einem hellen Gelbbraun gewichen, so fährt man mit dem Zusatz des Alkalis fort. Nach ca. sechsständigem Kochen entfernt man den grössten Theil des Alkohols und giesst den Rest der Flüssigkeit in ein grösseres Volum alkalisirten Wassers, wodurch der Methylester in krystallinischen Flocken gefällt wird, während unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung bleibt. Aus kochendem Alkohol oder Ligroin (Thierkohlezusatz) krystallisirt der Ester in glänzenden, braungelben, langen Nadeln vom Schmp. 142°. Ausbeute gegen 60 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente: C 45.71, H 4.76, N 26.66.

Gef. » » 46.14, 45.9, » 4.56, 4.57, » 26.50, 26.91.

Eisenchlorid erzeugt begreiflicher Weise in der Lösung des Esters keine Färbung.

*p*-Nitrophenyl-azo-hydroxybenzylamid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{smallmatrix} OH \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ .

leicht aus Nitrodiazobenzol und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 65 pCt. der theoretischen Menge darstellbar, krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in intensiv bronze-glänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmp. 181—182°, welche sich in

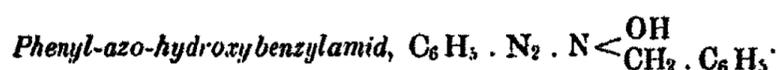
Aether schwer, in Benzol — besonders warmem — ziemlich leicht lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_2O_3$ .

Procente: C 57.35, H 4.41, N 20.51.  
Gef. » » 57.40, 57.38, » 5.07, 5.08, » 20.34.

Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung bräunlich-gelbe Flocken; Eisenchlorid färbt intensiv dunkelgrün; eisessigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin färbt nicht, auch nicht bei minutenlangem Kochen. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung beim Erwärmen langsam in ihre Componenten.

Das Verhalten gegen Alkalien entspricht ganz den oben bei der analogen Methylverbindung gemachten Angaben; das auch hier leicht isolirbare Natriumsalz bildet metallisch glänzende, amethystfarbene Nadeln.



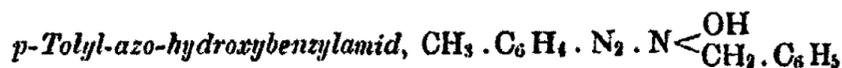
Glänzende, weisse, bei  $105^\circ$  schmelzende Nadeln (aus erkaltetem Alkohol).

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_2O$ .

Procente: C 68.73, H 5.70, N 18.50.  
Gef. » » 68.75, » 5.81, » 18.67.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung äusserst intensiv indigblau; auf Wasserzusatz scheiden sich voluminöse blaue Flocken des Eisensalzes ab. Alkoholisches Kupferacetat ruft zunächst eine hellbraune Färbung hervor, nach wenigen Secunden fällt ein krystallinischer, bräunlich fleischfarbiger Niederschlag des Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in seideglänzenden, röthlich tricotfarbigen, verfilzten Nadeln, welche bei  $164^\circ$  nach vorherigem Erweichen schmelzen und höher erhitzt verpuffen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \begin{array}{l} C_7H_7 \\ O \text{ Cu} \\ 2 \end{array}$ . Mineralsäuren<sup>1)</sup>

und essigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin wirken wie bei  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .



in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie entstehend, krystallisirt aus Alkohol oder hochsiedendem Ligroin in seideglänzenden, weissen, langen Nadeln vom Schmp.  $106.5^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ob übrigens Mineralsäuren gleichzeitig noch in anderem Sinne zerlegend wirken (z. B.  $\rightarrow$  Alph.  $N_3$  + Alk. OH), wurde hier so wenig wie in anderen Fällen untersucht.

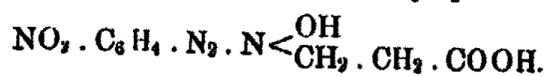
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}N_3O$ .

Procente: C 69.71, H 6.22, N 17.42.

Gef. » » 69.61, » 6.39, » 17.53.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv blau, auf Wasserzusatz fallen grünblaue, voluminöse Flocken des Eisensalzes aus. Alkoholisches Kupferacetat färbt zunächst braun; nach einigen Augenblicken krystallisiren violettbraune, feine, glänzende Nadelchen des (normal zusammengesetzten) Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt in prachtvoll diamantglänzenden, dunkel rothbraunen, flachen Nadeln, welche bei  $153^{\circ}$  schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Wirkung der Mineralsäuren und des essigsauren Naphtylamins wie bei der vorigen Verbindung.

*p-Nitrophenyl-azo- $\beta$ -hydroxyamidopropionsäure,*



Die zur Beschaffung von  $\beta$ -Hydroxylaminopropionsäure nöthige  $\beta$ -Nitropropionsäure haben wir aus der entsprechenden Jodpropionsäure — nach Lewkowitsch<sup>1)</sup> — mittels Silbernitrit dargestellt — eine Methode, welche wegen der minimalen Ausbeute wenig empfehlenswerth ist, von uns aber trotz vieler Bemühungen durch keine bessere<sup>2)</sup> ersetzt werden konnte. Wir verfügten daher über so geringe Mengen, dass wir die (für vorliegenden Zweck unnöthige) Isolirung der als Reductionsproduct entstehenden Hydroxylaminsäure unterliessen.

Man gab zu einer Lösung von 0.2 g Nitropropionsäure und 0.15 g Salmiak in 10 ccm Wasser portionenweis im Verlauf von 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Rühren 0.35 g Zinkstaub (von 80 pCt.). Die vom Zinkhydroxyd abgesaugte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung der  $\beta$ -Hydroxylaminopropionsäure, welche Fehling's Lösung schon in der Kälte momentan reducirt, versetzt man unter Eiskühlung mit einer Mischung von *p*-Nitrodiazoniumsalz und Natriumacetat. Die alsbald entstehende Fällung, abgesaugt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure ausgeschieden, wurde unter Zusatz von Thierkohle in siedendem verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem sie nun beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln von braunrother Farbe krystallisirte. Der bei  $177 - 178^{\circ}$  liegende Schmelzpunkt kann (bei den geringen Substanzmengen, die uns zu Gebote standen) nicht ohne Vorbehalt gegeben werden.

<sup>1)</sup> J. pr. Ch. (2) 20, 169.

<sup>2)</sup> Walden hat (Z. phys. Ch. 10, 652) dieselben Erfahrungen gemacht (Privatmittheilung).

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_4O_5$ .

Procente: N 22.04.

Gef. » » 22.44.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive dunkelgrüne Färbung. Das Kupfersalz fällt auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat in voluminösen gelbbraunen Flocken aus.

#### Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf $\alpha$ -Benzylhydroxylamin

verläuft im Sinne der Gleichung:



Zu einer mit Eis gekühlten und mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin fügt man (ein wenig mehr als) die berechnete Menge essigsauren *p*-Nitrodiazobenzols; der anfangs in ölicher Form ausgeschiedene Niederschlag ballt sich bei kräftigem Rühren sehr bald zusammen, sodass er leicht filtrirbar ist. Durch Krystallisation aus siedendem Ligroin unter Thierkohlezusatz gereinigt, erscheint er in strohgelben glänzenden Blättchen, welche sich durch ihren bei  $71^\circ$  liegenden Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften als *p*-Nitrodiazobenzolimid erweisen.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$ .

Procente: C 43.9, H 2.44, N 34.14.

Gef. » » 43.69, 44.05, » 2.95, 2.84, » 34.50.

Das Präparat wurde mittels alkoholischen Kalis in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt, welche ihrerseits in Form des explosiven Silbersalzes leicht identificirbar war.

Dem ursprünglichen Filtrat des Diazoimids entzog Aether den darin enthaltenen Benzylalkohol; nachdem er von der beigemengten Essigsäure befreit und getrocknet war, wurde er der fractionirten Destillation unterworfen, welche nach zweimaliger Wiederholung ein scharf bei  $203.5\text{--}204^\circ$  siedendes Liquidum vom Geruch des Benzylalkohols lieferte. Zum Zwecke zuverlässigerer Identificirung wurde dasselbe durch kurzes Erwärmen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in *p*-Nitrobenzoësäurebenzylester übergeführt, dessen glänzend weisse, bei  $83.5\text{--}84^\circ$  schmelzende Nadeln keine Unterschiede beim Vergleich mit einem für diese Zwecke bereiteten Controlpräparat zeigten.

In gleicher Weise <sup>1)</sup> wurde bei der Umsetzung von *o*-Nitrodiazobenzol mit  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin das schon bekannte *o*-Nitrodiazobenzolimid erhalten. Feine, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp.  $52^\circ$ . Auch dies wurde in Stickstoffwasserstoff übergeführt.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$ .

Procente: N 34.14.

Gef. » » 34.25.

Das diazotirte *o*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 77.5°) lieferte <sup>1)</sup> bei analoger Behandlungsweise lichtgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 69°, identisch mit *o*-Nitro-*p*-diazotoluolimid.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_3$ .  
 Procente: N 31.4.  
 Gef. » » 31.7.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

**409. A. Wróblewski: Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten.**

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Man begegnet heutzutage noch sehr widersprechenden Vorstellungen über die Enzyme. In letzter Zeit ist sogar die Ansicht aufgetaucht, dass das, was wir Enzyme nennen, keine Stoffe, sondern nur Eigenschaften der Stoffe seien <sup>2)</sup>. Um die Eigenschaften der Enzyme näher kennen zu lernen, habe ich zum Objecte der Untersuchung das am leichtesten zugängliche Enzym, die Diastase, gewählt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem vorläufig mit <sup>3)</sup>.

Von vielen Seiten wurden Angaben über die chemische Zusammensetzung der Diastase veröffentlicht. Wir kennen verschiedene Methoden, die zur Darstellung dieses Enzymes führen sollen, wir kennen auch eine ganze Reihe von Zahlen, welche die elementare Zusammensetzung der Diastase ausdrücken sollen. Aber es herrscht unter diesen Angaben keine Einheitlichkeit, keine Uebereinstimmung, sodass wir schliessen müssen, dass wenigstens die meisten bis jetzt erhaltenen Präparate nichts anderes, als Gemische von verschiedenen Stoffen waren. Es war interessant, bei dieser Sachlage eine eingehende Forschung nochmals zu unternehmen, um etwas Bestimmtes über Diastase erfahren zu können.

**Darstellung der Diastase.** Nach Lintner und anderen Forschern ist Diastase im ca. 50-procentigen Alkohol löslich, im ca. 65-procentigen aber nicht, sie dialysirt nicht und wird durch schwefel-

<sup>1)</sup> Näheres in der Thèse von Hrn. Renauld.

<sup>2)</sup> Maurice Arthus. *Nature des enzymes*. Paris 1896. »Nous proposons donc de considérer les enzymes non comme des substances matérielles, mais comme des propriétés de substances matérielles.« S. 57.

<sup>3)</sup> Die ausführliche Beschreibung der hier in aller Kürze geschilderten Untersuchungen wird in der »Zeitschr. für physiol. Chemie« erscheinen.

saures Ammon ausgesalzen. Diese Angaben benutzte ich bei der Darstellung der Diastase. Ich verarbeitete in einem Falle 3 kg, in einem anderen 5 kg Malz (oberste Dörre).

Das fein geschrotete Malz wurde mit 68-procentigem Alkohol (2 L Alkohol für je 1 kg Malz) ausgezogen, der Auszug entfernt und der ausgepresste Rückstand zweimal mit 45-procentigem Alkohol (2 L für je 1 kg Malz) extrahirt. Die Auszüge wurden mit soviel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit ca. 70 pCt Alkohol enthielt; die Fällung wurde abfiltrirt, in 45-procentigem Weingeist gelöst und nochmals gefällt, dann in wenig Wasser gelöst, mit Magnesiumsulfat ausgesalzen (aus dem Filtrate fällte Ammoniumsulfat nichts mehr), bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction in der äusseren Flüssigkeit dialysirt und schliesslich mit absolutem Alkohol und Aether ausgefüllt<sup>1)</sup>. Durch die gleichen Operationen suchte ich auch aus den käuflichen Diastasepräparaten reinere Producte darzustellen.

Die so erhaltenen weissen Präparate waren im Wasser fast vollständig löslich, sie wirkten stark diastatisch und gaben mit Jod keine Färbung. Sie gaben die Eiweissreactionen mit Ausnahme der Biuret-reaction, die entweder fast garnicht oder garnicht zum Vorschein kam<sup>2)</sup>. Diese Präparate reducirten die Fehling'sche Lösung nicht, aber beim Kochen ihrer Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstand ein Niederschlag, der Eiweissreactionen gab, und das Filtrat reducirte Fehling'sche Lösung. Die Resultate der Elementaranalysen waren denjenigen sehr ähnlich, welche Lintner, Zulkowsky und Andere erhalten haben. Die Analysenresultate von verschiedenen Präparaten stimmten aber nicht gut untereinander. Der Stickstoffgehalt war schwankend und betrug 4—8 pCt. Die Präparate waren offenbar verunreinigt. Es war möglich, dass ein Gemisch von Proteinstoffen mit Kohlehydraten und Dextrinen vorlag. Um in dieser Richtung etwas Sicheres zu erfahren, habe ich das Brücke-Külz'sche Verfahren benutzt, welches so gute Dienste bei der Trennung des Glykogens von den Proteinstoffen leistet.

Die Lösung meines Präparates wurde mit Jodquecksilberjodkalium und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand. Das Filtrat gab mit Alkohol einen starken Niederschlag. Derselbe bestand aus einem dextrinartigen Kohlehydrat, welches demnach durch Magnesiumsulfat mit ausgefällt wurde; es besass keine diastatische Wirkung. Zweifellos bestand

<sup>1)</sup> Die Ausfällung ist sehr schwer, wenn in der Flüssigkeit sehr wenig Salze sich vorfinden.

<sup>2)</sup> Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass das weiter unten beschriebene Kohlehydrat beigemischt war.

das verwendete Diastasepräparat grösstentheils aus diesem Kohlehydrat. Im Niederschlage befand sich ein Proteinstoff.

Das Kohlehydrat. Grössere Mengen des Kohlehydrats und der w. u. beschriebenen Proteinstoffe wurden aus einem Präparate dargestellt, welches nach meiner Vorschrift von E. Merck in Darmstadt aus 100 kg Malz erhalten wurde (durch Ausziehen mit 70-procentigem, dann zweimal mit 45-procentigem Alkohol, Füllen mit starkem Alkohol und Auswaschen).

Das durch nochmalige Ausfällung gereinigte und getrocknete Kohlehydrat stellt ein schneeweisses, nicht süßes Pulver vor. Seine Lösung wird mit Jod nicht gefärbt und reducirt Fehling'sches Reagens erst nach dem Erhitzen mit Säuren; es dreht die Polarisationssebene stark nach links, nach der Inversion nach rechts. Es wird mit Bleizucker und Bleiessig nur aus sehr concentrirten Lösungen gefällt; mit Phosphorwolframsäure wird es aus concentrirter Lösung gefällt, giebt mit Tannin einen voluminösen Niederschlag und dialysirt nicht.

Um die bei der Inversion dieses Kohlehydrats entstehende Zuckerart kennen zu lernen, erhitze ich 10 g von demselben mit verdünnter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wurde in bekannter Weise verarbeitet. Aus der weingeistigen Lösung der Inversionsproducte krystallisirte sehr leicht eine süßschmeckende Zuckerart, welche mit Phloroglucin und Salzsäure die Pentosereaction gab. Nach dem Schmelzpunkte ihres Osazons (ca. 153°) und nach ihrem Drehungsvermögen,  $[\alpha]_D = +102.4^\circ$ , konnte sie für Arabinose erklärt werden.

Demnach ist das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten constatirt.

Von Interesse ist, dass hier ein lösliches Pentosan vorliegt, während man, so viel ich weiss, die Pentosen bisher nur aus den Spaltungsproducten der unlöslichen Kohlehydrate isolirt hat.

Wahrscheinlich war es dieses Kohlehydrat, welches in sehr unreinem Zustande von Hirschfeld<sup>1)</sup> untersucht und für Diastase und zugleich für Landwehr's Thiergummi erklärt wurde. Wir wissen schon, dass es nicht Diastase ist. Was das Landwehr'sche Thiergummi ist, das wissen wir überhaupt nicht, weil Landwehr nur wenige Eigenschaften von seinen aus den Thiersäften erhaltenen Präparaten beschrieben und keine Spaltungen gemacht hat. Die einzige, für Thiergummi »charakteristische« Reaction mit Kupfersalzen wird thatsächlich vom Pentosan gegeben; sie gelingt aber auch mit manchen anderen Polysacchariden. Wenn wir eine Lösung des Pentosans mit einer kleinen Menge Kupfersalzlösung und dann mit Natronlauge versetzen, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Natronlauge nicht löst und sich beim Kochen nicht schwärzt.

<sup>1)</sup> Pflüg. Arch. 39, 499.

**Die Proteinstoffe.** Da das in Vorigem beschriebene Kohlehydrat nicht diastatisch wirksam war, so musste die wirksame Substanz sich in dem durch das Brücke'sche Reagens erzeugten Niederschlage befinden, was auch experimentell sich nachweisen liess. Es erschien daher angezeigt, die im Niederschlage befindliche Substanz näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde der mit jenem Reagens erhaltene Niederschlag ausgewaschen und mit Silbercarbonat und Wasser verrieben, um Quecksilber und Jod wegzuschaffen. Der freie Proteinstoff ging, wenn auch nur schwer und unvollständig, in Lösung. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, aber das Schwefelsilber konnte nicht durch Filtration weggeschafft werden, das Filtrat blieb immer schwärzlich. Um die Lösung vollständig zu reinigen habe ich sie mit Alkohol versetzt, den Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und in Wasser gelöst. Der Proteinstoff löste sich nur schwer und wieder unvollständig auf, die Lösung opalisirte und war grau gefärbt. Die in kleiner Menge erhaltene Flüssigkeit wirkte verzuckernd auf die lösliche Stärke und gab Proteinreactionen (Millon'sche Reaction, Xanthoproteinreaction) <sup>1)</sup>.

Bemerkenswerth ist, dass dieser Proteinstoff mit Bleizucker keine Fällung und mit Bleiessig nur eine Trübung gab. Man konnte demnach diese Reagentien zur Trennung des Proteinstoffs vom Kohlehydrat nicht benutzen.

Zur Darstellung von grösseren Quantitäten dieses Proteinstoffs konnte die oben beschriebene Methode, welche im Uebrigen einen Beweis der proteïnartigen Beschaffenheit von Diastase gebracht hat, nicht verwendet werden, weil sie zu grosse Schwierigkeiten darbietet und kein vollständig reines Präparat lieferte. Ich habe in Folge dessen eine Lösung des von Merck dargestellten Präparats, welches wir als Präparat A bezeichnen werden, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich, wie früher schon erwähnt ist, eine Proteïnsubstanz ausschied, und den Niederschlag sorgfältig ausgewaschen. Dieses Product wurde zu den weiter beschriebenen Spaltungen benutzt.

Die von mir erhaltenen ursprünglichen Präparate, welche ein Gemisch vom Kohlehydrat mit dem Proteinstoff bildeten, waren fast vollständig, wenn auch schwer im Wasser löslich. Das Präparat A war aber nicht ganz löslich. Der unlösliche Theil stellte nach dem Auswaschen mit Wasser einen Proteinstoff vor. Er quoll im Wasser sehr stark auf und äusserte in diesem Zustande diastatische Wirkung. Auch von diesem Proteinstoff habe ich eine beträchtliche Menge für Spaltungsversuche gesammelt.

<sup>1)</sup> Die Trennung des Proteinstoffes vom Kohlehydrat mittels Phosphorwolframsäure bietet noch grössere Schwierigkeiten.

Die beiden Proteinstoffe, der lösliche und der unlösliche, können eine und dieselbe Substanz sein. Ich habe nämlich constatirt, dass der lösliche Proteinstoff durch die Wirkung von Alkohol an seiner Löslichkeit stark einbüsst. Auch die von Anderen gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, dass die diastatisch wirksame Substanz durch die Wirkung von Alkohol allmählich an der Löslichkeit einbüsst. Es ist sehr möglich, dass der unlösliche Proteinstoff im Präparat A ein nur in dieser Beziehung veränderter löslicher Proteinstoff ist, worauf auch die Darstellungsmethode hinweist. Beide wirken diastatisch, der unlösliche musste aber aus ersichtlichen Gründen weniger rein sein. Der Stickstoffgehalt des unlöslichen Proteinstoffs betrug 15.3 pCt. und der des löslichen 16.2 pCt. Die vollständige Elementaranalyse schien zwecklos, weil die untersuchten Substanzen aschehaltig und demnach nicht vollständig rein waren. Dagegen habe ich die Producte untersucht, welche bei der Spaltung derselben mit Salzsäure entstehen.

Spaltung der Proteinstoffe. Ca. 30 g vom unlöslichen Proteinstoff wurden mit 20-procentiger Salzsäure nach der Methode von Hlasivetz und Habermann gespalten. In der erhaltenen Flüssigkeit konnte man als Spaltungsproducte Ammoniak, stickstoffhaltige Basen und Amidosäuren nachweisen. Von letzteren wurden Leucin und Tyrosin in Krystallen erhalten und durch ihr Aussehen unter dem Mikroskop und ihre Reactionen identificirt. Der Versuch, Arginin in Form seiner schwerlöslichen basischen Silberverbindung ( $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot AgNO_3$ ) darzustellen, schlug fehl. Es wurde nur ein leicht lösliches Silberdoppelsalz erhalten.

Vom löslichen Proteinstoff wurden 4 g mit 20-procentiger Salzsäure auf die gleiche Weise gespalten und in den Spaltungsproducten kleine Mengen von Ammoniak und organischen Basen und relativ grosse Mengen von den Amidosäuren gefunden. Leucin und Tyrosin sind in Krystallform isolirt und mit Sicherheit identificirt worden.

Was ist Diastase? Wie ich gezeigt habe, wird die wirksame Substanz meiner Diastasepräparate durch Brücke'sches Reagens gefällt. Aus dem Niederschlage vermochte ich nur Proteinsubstanz zu isoliren. Ich habe ferner gezeigt, dass die wirksame Substanz meiner Präparate nicht dialysirbar war und durch Magnesiumsulfat ausgefällt wurde. Hält man alle diese Beobachtungen zusammen, so muss man zu der Ansicht kommen, dass Diastase ein Proteinstoff ist.

Man wird vielleicht noch einwenden, dass einem an und für sich unwirksamen Proteinstoffe äusserst kleine Mengen des wirklichen Enzyms anhafteten. Wäre dem aber so, so würde doch dieses wirkliche Enzym durch Brücke'sches Reagens vollständig ausfällbar, durch Magnesiumsulfat aussalzbar, nicht dialysirbar, von

gleichem Verhalten gegen Weingeist wie der gefundene Proteinstoff sein, mit einem Worte, es würde, wenn nicht derselbe, so doch ein dem von mir nachgewiesenen Proteinstoffe sehr ähnlicher Körper sein. Sollten diese Gründe nicht überzeugend sein, so müssten wir mit Arthus<sup>1)</sup> zum Schlusse gelangen, dass Enzyme unfassbar sind, dass sie keine Stoffe, sondern nur Eigenschaften der Stoffe sind. Wenn dies aber von einem gewissen speculativen Standpunkte aus auch richtig sein könnte, so ist doch der beschriebene Proteinstoff ein Träger der enzymatischen Kräfte, und wir können diesen Träger mit dem Namen »Diastase«, »Enzym«, bezeichnen.

Man hat oft gegen die Vermuthungen, dass Enzyme Proteinstoffe sind, die Brücke'schen Erfahrungen als Beweis angeführt. Brücke hat nämlich gefunden, dass Enzyme sehr leicht an vielen entstehenden Niederschlägen anhaften und hat unter Benutzung dieser Eigenschaft enzymatisch wirksame Lösungen erhalten, die nur undeutliche Eiweissreactionen gaben. Um dieses Anhaften, ich will sagen Adsorption der Enzyme, zur Reindarstellung der Diastase zu benutzen, habe ich mit Diastase (Präparat A) und mit sorgfältig gereinigter Knochenkohle Versuche angestellt, und es hat sich erwiesen, dass immer nur ein Theil der Diastase adsorbirt wurde, die filtrirte Lösung war wirksam und gab Proteinreactionen. Auch durch die Thonzelle geht Diastaselösung, wenn auch unvollständig, hindurch. Durch ausfallendes Calciumphosphat wird sie auch nur theilweise niedergeschlagen. Das Gleiche gilt für Pepsin, wie ich im Jahre 1893 im Drechsel'schen Laboratorium constatiren konnte. Daraus ersehen wir, dass Brücke bei seiner Darstellung des Pepsins viel Substanz verloren hat, und schliesslich, wie er es selbst gesteht<sup>2)</sup>, äusserst verdünnte Lösungen unter den Händen hatte.

Wenn man ferner das Nichteintreten gewisser Proteinreactionen in sehr verdünnten Enzymlösungen als Beweis gegen die Proteinatur der Enzyme angeführt hat, so ist dabei Folgendes zu beachten: Es ist kaum zweifelhaft, dass die hydrolytisch-spaltende Wirkung der Enzyme die empfindlichste Reaction derselben ist, sodass, wenn bei der fortschreitenden Verdünnung ihrer Lösungen alle anderen Reactionen versagen, diese Wirkung noch hervortritt. Es macht dann auf uns den Eindruck, als ob in der Lösung kein Proteinstoff mehr, sondern nur ein Enzym enthalten sei. Im Folgenden ist ein überzeugender Beweis dafür beschrieben. Ich habe bei der Darstellung der Diastase ein Präparat dialysirt und dabei bemerkt, dass die dialysirte Flüssigkeit diastatisch wirkte, wahrscheinlich nur deshalb, weil unsichtbare Oeffnungen im Pergamentpapier vorhanden waren, und ich wollte mich überzeugen, ob viel Substanz auf diese Weise verloren gegangen

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> Sitzber. Wien. Akad. d. Wiss. 43, 602.

war. Die äussere Flüssigkeit gab aber keine Proteinreactionen. Als ich jedoch ein halbes Liter dieser Flüssigkeit eindunstete, blieb ein Rückstand, der Proteinreactionen gab. Also konnte die Protein-substanz in dieser diastatisch wirkenden Flüssigkeit durch ihre gewöhnlichen Reactionen nicht nachgewiesen werden.

Schluss. Meine Untersuchung führt zum Schluss, dass Diastase ein Proteinstoff ist. Die gleiche Ansicht ist schon früher von anderen Forschern ausgesprochen, aber experimentell nicht nachgewiesen worden. Bekanntlich betrachtet man auch andere Enzyme mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit als Protein-stoffe. Wir müssen also nach unserem gegenwärtigen Wissen die Enzyme den Proteinstoffen anreihen und in der Classification der Protein-gruppe ihnen Platz geben. Enzyme sind den Eiweiss-stoffen ähnlich, gehören zur Klasse der albuminoïden Substanzen und zwar als eine besondere Unterklasse<sup>1)</sup>.

Zürich. Laboratorium von Prof. Dr. Ernst Schulze.

#### 410. M. Scholtz: Ueber Diaetyllutidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 2. October.)

Während ein Aldehyd der Pyridinreihe bisher noch nicht bekannt ist, sind die Ketone mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, doch ist die Zahl der bekannten Pyridylketone immer noch eine beschränkte, und in Folge der geringen Ausbeute, welche die bisher angewandten Darstellungsweisen liefern, sind sie immer noch schwer zugänglich geblieben. Die zuerst bekannt gewordenen Pyridylketone sind das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridylketon, welches Skraup und Cobenzl<sup>2)</sup> bzw. Bernthsen und Mettegang<sup>3)</sup> aus den entsprechenden Benzoylpicolinsäuren darstellten. 1889 begann Engler das Studium der Pyridylketone, wozu er durch die Aussicht veranlasst wurde, durch Reduction derselben zu Alkinen zu gelangen, die nahe Beziehungen zu in der Natur vorkommenden Alkaloïden hätten, und zwar bediente er sich, da die Ketonisierung des Pyridins mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts nicht zum Ziele führte, der Destillation der Calciumsalze der Pyridincarbonsäuren mit den Calciumsalzen der Fettsäuren. Auf diese Weise gelang es ihm, das  $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> Vergl. A. Wróblewski. Zur Classification der Proteinstoffe. Centrbl. f. Physiol. 1897, 306.

<sup>2)</sup> Monatshefte 4, 436 u. 479. <sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 1208.

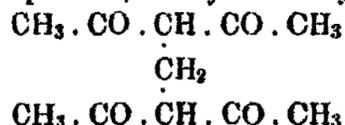
pyridylketon<sup>1)</sup>, das  $\alpha$ -Methylpyridylketon<sup>2)</sup>, das  $\alpha$ -Aethylpyridylketon<sup>3)</sup>, dessen Reductionsproduct anfangs für identisch mit dem von Ladenburg und Adam<sup>3)</sup> untersuchten Pseudoconhydrin gehalten wurde, das  $\alpha$ -Propylpyridylketon<sup>4)</sup>, das  $\beta$ -Aethylpyridylketon<sup>5)</sup> und das  $\beta$ -Propylpyridylketon<sup>6)</sup> darzustellen. Sodann wurde 1892 von Knudsen<sup>7)</sup> durch Oxydation des  $\alpha$ -Pikolyl- $\beta$ -Methylalkins das  $\alpha$ -Pikolyl- $\beta$ -Methylketon gewonnen.

Alle diese Darstellungsweisen gingen von dem schon vorgebildeten Pyridinring aus und erzeugten die Ketone nach bekannten Methoden. In dem letzten Heft der Annalen beschreibt nun Claisen<sup>8)</sup> die Ueberführung des Methenylbisacetylacetons in Diacetylutidin. Da ich zur Zeit mit der Untersuchung der Reductionsproducte dieses Körpers beschäftigt bin, den ich auf anderem Wege erhielt, so will ich über meine bisherigen Beobachtungen vorläufig nachstehende Mittheilungen machen.

Paal und Strassner<sup>9)</sup> haben 1887 durch die Synthese des  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridins aus Diphenacylessigsäure gezeigt, dass 1.5-Diketone durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate übergeführt werden können. Neuerdings hat auch Knoevenagel<sup>10)</sup> bei seiner Untersuchung der 1.5-Diketone solche Condensationen ausgeführt. Knoevenagel zeigte ferner, dass die Condensation von Ketoverbindungen mit Aldehyden zu 1.5-Diketonen durch sehr geringe Mengen von primären und secundären Aminen bewirkt wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Pyridindiketons wählte ich das Acetylaceton, welches sich unter dem Einfluss einer sehr geringen Menge Piperidin sehr leicht mit Formaldehyd condensirt. Es wurde hierbei in der Weise vorgegangen, dass 50 g Acetylaceton mit 20 g 40-procentiger Formaldehydlösung gemischt und in Eiskühlung mit wenigen Tropfen Piperidin versetzt wurden. Nach wenigen Stunden hat sich die anfangs homogene Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt, deren untere das Condensationsproduct darstellt, während die obere aus Wasser besteht.

Das Condensationsproduct, Methylendiacetylaceton:



stellt eine syrupdicke, wasserhelle Flüssigkeit dar. Diese wird von der wässerigen Schicht getrennt, mit dem gleichen Volumen Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 597.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1671.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 2539.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2988.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 2756.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 24, 2530.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 24, 2536.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 24, 2541.

<sup>9)</sup> Ann. der Chemie 297, 71.

<sup>10)</sup> Ann. der Chemie 281, 25.



Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_2$ .

Procente: C 69.1, H 6.7, N 7.3.

Gef. » » 69.2, » 7.0, » 7.5.

Die salzsaure Lösung der Base, mit Platinchlorid versetzt, scheidet erst nach einiger Zeit ein aus stäbchenförmigen Krystallen bestehendes Platinsalz aus. Dasselbe schmilzt bei  $179^{\circ}$  und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ .

Procente: Pt 23.43, C 32.0, H 3.8.

Gef. » » 23.47, » 31.9, » 4.1.

Das Goldsalz fällt sofort in Prismen aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser tritt theilweise Zersetzung ein; aus verdünnter Salzsäure lässt es sich aber gut umkrystallisieren und bildet dann centimeterlange Nadeln, die bei  $167^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_{11}H_{13}NO_2 \cdot HCl) \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 37.0.

Gef. » » 36.9.

Das pikrinsaure Diacetylutidin bildet lange gelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 48.5, H 3.8.

Gef. » » 48.4, » 4.1.

Die Diketonnatur des Diacetylutidins wird dadurch bewiesen, dass sich dasselbe sowohl mit ein, wie mit zwei Molekülen Phenylhydrazin verbindet. Zwar sind die freien Phenylhydrazone ölig, doch bilden sie gut krystallisierende Salze.

Wird die Base (1 Mol.) in wenig Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Mol.) versetzt, so wird das Phenylhydrazon durch Wasser als Oel abgeschieden, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Schüttelt man aber das Gemisch mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich das Diphenylhydrazon des salzsauren Diacetylutidins in Nadeln ab, die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren lassen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N(N_2H \cdot C_6H_5)_2 \cdot HCl$ .

Procente: C 67.7, H 6.3.

Gef. » » 67.4, » 6.5.

Aus dem oben beschriebenen salpetersauren Diacetylutidin kann man sowohl das salpetersaure Mono-, wie das Diphenylhydrazon direct erhalten. Lässt man molekulare Mengen der salpetersauren Base und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so scheiden sich im Laufe einiger Stunden gelbe Nadeln vom Schmp.  $180^{\circ}$  ab, die salpetersaures Diacetylutidin-Monophenylhydrazon darstellen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}NO(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot HNO_3$ .

Procente: C 59.2, H 5.8.

Gef. » » 58.9, » 6.0.

Versetzt man hingegen ein Molekül der salpetersauren Base, in wenig Alkohol gelöst, mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Das entstandene Product ist in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisiren eignet sich Eisessig, aus dem es in sehr feinen, gelben Nadeln erhalten wird, die bei 232° schmelzen. Wie die Analyse ergibt, ist die Verbindung durch Zusammentritt von einem Molekül salpetersaurem Diacetylutidin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin entstanden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N(N_2HC_6H_5)_2 \cdot HNO_3$ .  
 Procente: C 63.6, H 6.0.  
 Gef. » » 63.8, » 6.2.

411. E. Winterstein: Ueber einen phosphorhaltigen Pflanzenbestandtheil, welcher bei der Spaltung Inosit liefert.

(Eingegangen am 8. October.)

Von E. Schulze und mir<sup>1)</sup> ist ein phosphorhaltiger Bestandtheil<sup>2)</sup> der Pflanzensamen beschrieben worden, welcher neben Eiweissstoffen in Lösung geht, wenn man die Pflanzensamen mit 10-procentiger Kochsalzlösung behandelt; aus der Lösung kann er in der von uns angegebenen Weise isolirt werden. Dieser Pflanzenbestandtheil kann nach seinem Verhalten als das Calcium-Magnesiumsalz einer gepaarten Phosphorsäure betrachtet werden. Im Einverständniss mit Prof. E. Schulze suchte ich festzustellen, welche organische Substanz in vorliegendem Körper mit Phosphorsäure verbunden ist. Da die organische Substanz nur einen geringen Theil des phosphorhaltigen Körpers ausmacht, und da ferner die Darstellung einer grösseren Menge desselben durch Extraction mit 10-procentiger Kochsalzlösung etc. ausserordentlich langwierig und zeitraubend ist, so suchte ich zunächst ein Verfahren auszuarbeiten, welches eine möglichst vollständige Extraction aus den Pflanzensamen und eine schnelle Gewinnung der fraglichen Substanz ermöglicht. Ueber dieses Verfahren theile ich in aller Kürze Folgendes mit: Die zuvor entfetteten und feingepulverten Samen von *Sinapis nigra*<sup>3)</sup> wurden zu je

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 90.

<sup>2)</sup> Dieser Körper ist zuerst von W. Palladin beobachtet worden (Zeitschr. f. Biologie 1894, S. 191.). Palladin überliess ihn uns zur näheren Untersuchung.

<sup>3)</sup> Der phosphorhaltige Körper findet sich nach Palladin in verschiedenen Samen; für die Isolirung eignen sich die Samen des schwarzen Senfes gut, weil dieselben reich daran sind.

500 g in einem hohen Cylinder mit 120—150 ccm Eisessig und 4 Literu Wasser übergossen; das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur unter öfterem Durchrühren stehen gelassen, der syrupöse, braune Extract vom Ungelösten abgegossen und der Rückstand möglichst vollständig ausgepresst. Letzterer wurde dann in gleicher Weise nochmals behandelt. Die vereinigten Extracte wurden zum Sieden erhitzt, die dabei erfolgte Ausscheidung von Eiweissstoffen nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht; dabei entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Kochen beträchtlich vermehrt. Denselben sammelte ich nun auf einem Heisswassertrichter und wusch so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser neutral reagirte; den weissen voluminösen Niederschlag verrieb ich mit einer grösseren Menge Eisessig, verdünnte den Brei mit soviel Wasser, dass die Flüssigkeit circa 4—5 pCt. Essigsäure enthielt, filtrirte vom Ungelösten ab und schied den in Lösung gegangenen Stoff durch Zusatz von Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit wieder aus. Derselbe wurde nun durch Auswaschen auf einem Heisswassertrichter von dem grössten Theil des Ammoniaks befreit, darauf in einem hohen Cylinder durch Decantation solange ausgewaschen, bis Nessler's Reagens keine Ammoniakreaction mehr gab; die hinterbliebene weisse Masse sammelte ich auf ein Filter und wusch mit Alkohol und Aether aus. Das so erhaltene Product bildete eine amorphe, weisse, erdige Masse, welche sich in verdünnter Essigsäure vollständig auflöst und aus dieser Lösung beim Kochen zum Theil, auf Zusatz von Ammoniak zur heissen Lösung aber vollständig sich ausscheidet. Anfänglich versuchte ich diese Calcium-Magnesiumverbindung direct durch Säuren zu spalten und erhielt dabei zwar ein krystallinisches Product, doch war die Ausbeute sehr gering. Ein besseres Resultat erhielt ich, als ich zunächst das Calcium mit Oxalsäure wegschaffte. 50 g der phosphorhaltigen Substanz verrieb ich mit ungefähr 50 g Eisessig, verdünnte das Gemisch mit mehreren Literu Wasser und versetzte die Lösung mit Oxalsäure im geringen Ueberschuss. Die vom Calciumoxalat getrennte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und von der beim Eindampfen entstandenen Ausscheidung abfiltrirt. Diese Flüssigkeit goss ich unter Umrühren in absoluten Alkohol ein; dabei entatand eine zähe klebrige Masse, welche sich allmählich zusammenballte; dieselbe löste ich wieder in Wasser, wobei nicht alles in Lösung ging; das bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat fällte ich abermals mit absolutem Alkohol und wiederholte diese Operationen so oft, bis die durch Alkohol entstandene Fällung sich nahezu vollständig im Wasser auflöste. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum bildet dieselbe eine weisse, amorphe, pulverige Masse; sie enthält 42.24 pCt.  $P_2O_5$ .

und 12.97 pCt. MgO. Es dürfte die erhaltene Substanz wohl als ein Magnesiumsalz der gepaarten Phosphorsäure anzusehen sein. Versuche, die freie Säure zu isoliren, blieben bis jetzt resultatlos; ich habe daher jenes Magnesiumsalz für die Spaltungsversuche verwendet. 5 g desselben wurden mit 25 g rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—140° circa 30 Stunden erhitzt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen nur geringen Druck, der Röhreninhalt repräsentirte eine braune Flüssigkeit, mit geringer Menge kohligter Abscheidung. Diese Flüssigkeit wurde einige Male, behufs Entfernung von Salzsäure, mit Wasser eingedampft, die saure syrupöse Lösung alsdann mit absolutem Alkohol gefällt, und die Fällung einige Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Das so gewonnene Product krystallisirte in weissen, kleinen, glänzenden Nadeln, welche sich bei der Untersuchung als Inosit erwiesen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen, welche gut auf die Formel  $C_6H_{12}O_6$  stimmen:

Analyse. Ber. Procente:	C 40.00,	H 6.66.
Gef. »	» 40.23, 39.96,	» 6.68, 6.66.
Mittel »	» 40.09.	» 6.67.

Die Krystalle schmolzen bei 217°, während für Inosit der Schmelzpunkt 218° angegeben ist<sup>1)</sup>. Das in bekannter Weise dargestellte Acetylderivat schmolz bei 211°, den gleichen Schmelzpunkt besitzt auch das Inosithexaacetat. Als ich einige Krystalle des erhaltenen Spaltungsproductes mit etwas Salpetersäure eindampfte und darauf unter Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium wieder zur Trockne verdampfte, erhielt ich eine schön roth gefärbte Masse; dieselbe Reaction giebt nach Scheerer<sup>2)</sup> auch der Inosit. Die Ausbeute an Inosit berechnet sich auf ungefähr 60 pCt. derjenigen Menge, welche erhalten werden muss, wenn man annimmt, dass der organische Rest des obenerwähnten phosphorhaltigen Körpers nur Inosit ist.

Man kann indessen nicht annehmen, dass der phosphorhaltige Bestandtheil der Pflanzensamen, welcher als Material für die Darstellung des Inosits diente, das Calcium-Magnesium-Salz einer Inosit-phosphorsäure ist, in welcher auf 1 Molekül Inosit 1 Molekül Phosphorsäure kommt, denn die Phosphorsäure-Menge, welche beim Verbrennen jenes phosphorhaltigen Körpers mit Soda und Salpeter resultirte, war weit grösser, als jener Annahme entspricht<sup>3)</sup>. Es lässt

<sup>1)</sup> Vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Bd. I.

<sup>2)</sup> Eben daselbst, Bd. I.

<sup>3)</sup> Dies gilt nicht nur für das in der oben beschriebenen Weise gewonnene Präparat, sondern auch für Präparate, welche nach dem früher benutzten Verfahren (vergl. Zeitschr. f. physiol. Chemie, 22, 90) dargestellt waren.

sich daher über die Constitution jenes phosphorhaltigen Körpers zur Zeit nichts sagen. Zur Entscheidung der Frage, ob das Ausgangsmaterial ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge war, sind Versuche im Gange.

Zürich. Laboratorium von Prof. E. Schulze.

#### 412. Hugo Schiff: Ueber Furfurobenzidin.

(Eingegangen am 12. October.)

In einer im 14. Heft der diesjährigen Berichte (80, 2012) befindlichen Note über Einwirkung von Furfurol auf *p*-Diamine, beschreibt Hr. R. Ehrhardt auch ein Toluidinderivat des Furfurols, welches sich bei directer Einwirkung beider Körper, zuerst bei 100°, dann bei 180° unter heftiger Reaction bildet. Der Autor hat dafür die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_3\text{H}_4\text{O})_2$  und den Schmelzpunkt 188—189° gefunden; er hat aber übersehen, dass ich bereits 1890 (Ann. d. Chem. 258, 378) eine gleich zusammengesetzte Verbindung bei Anwendung alkoholischer Lösungen, bei mittlerer Temperatur und ohne heftige Reaction erhalten habe. Sie bildet ebenfalls goldgelbe Blättchen und schmilzt bei 192°.

	Ehrhardt	Schiff u. Vanni	Berechnet
C	78.19	78.10	78.26.
H	5.74	5.54	5.43.

In ähnlicher Weise (stürmische Reaction bei 100°, dann im Oelbad bis 160°) hat Hr. Ehrhardt eine Benzidinverbindung des Furfurols erhalten, welche bei 231—232° schmilzt, welche er aber nicht analysirt hat. In diesem Falle erinnert der Autor auch an eine Verbindung, welche ich »vor einigen Jahren« (diese Berichte 1878) erhalten und auch analysirt habe. Diese Verbindung schmilzt weit höher, sie verhält sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder mit Eisenchlorid verschieden von der eben beschriebenen und daraufhin gelangt der Autor zu dem sonderbaren Schluss, dass

»H. Schiff die reine Furfurolverbindung aus Benzidin und Furfurol nicht in Händen gehabt habe, wie dies auch aus seiner Analyse hervorgeht, die auf die Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  nicht stimmt«.

Der Autor führt auch die ausführlichere Mittheilung (Ann. d. Chem. 201 355) an. Es ist mir aber sehr zweifelhaft, ob er sie auch wirk-

lich in Händen gehabt hat; denn in diesem Falle würde er doch auf Seite 361 gefunden haben:

»Furfurobenzidin krystallisirt aus Benzol in kleinen hellgelben Nadeln von der Zusammensetzung ( $C_8H_4 \cdot N : C_8H_4O$ )<sub>2</sub>.

Gef. Procento: C 77.41, 77.85, H 4.95, 5.02.

Ber. » » 77.64, » 4.71.«

Auch die Umwandlung durch Salzsäure und die Bildung von leicht zersetzbaren Chlorhydraten von Farbstoffbasen ist bereits damals besprochen worden. Später bin ich hierauf in einer zweiten Abhandlung (Ann. d. Chem. 289, 349; 1887) zurückgekommen, die Hr. Ehrhardt ebenfalls unbekannt geblieben zu sein scheint.

Es wäre doch recht sehr zu wünschen, dass namentlich da, wo Verschiedenheiten in den experimentellen Ergebnissen vorliegen oder vermuthet werden, die Originalangaben nicht nur literarisch angeführt, sondern auch wirklich verglichen würden. Behauptungen, wie sie hier Hr. Ehrhardt aufgestellt hat, könnten dann doch leicht vermieden werden.

#### 418. C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen.

##### XIV. Das Anilin und die Bromfettsäureester.

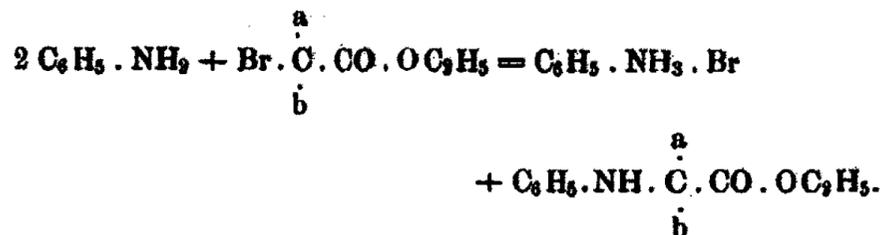
(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 11. October.)

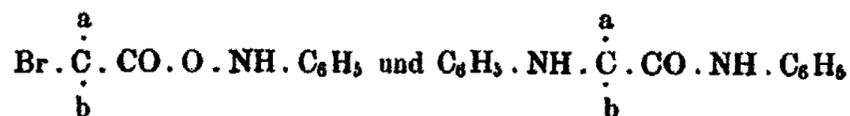
Bei den Umsetzungen der  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester mit den Natriumverbindungen des Malon- und Acetessigesters, sowie von deren Alkylsubstitutionsproducten war, wie meine früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ersehen liessen, deutlich der Einfluss der Alkylgruppen auf die Art und auf den quantitativen Verlauf der Verkettung ersichtlich. Dort, wo die Bildung der Kohlenstoffketten auf Schwierigkeiten stiess, war stets mit Zugrundelegung des Tetraëderachsenwinkels Collision der im Sinne meiner dynamischen Hypothese „Kritischen“ Positionen 1:5 und 1:6 nachweisbar. Es interessirte mich nun weiterhin zu erfahren, ob ähnliche Beziehungen sich auch für die Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten würden nachweisen lassen. Ich wählte für die Versuche in erster Linie das Anilin und seine Sub-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 972, 979, 982.

stitutionsproducte aus und combinirte die Basen mit den  $\alpha$ -Bromfett-  
säureestern im Sinne der Gleichung:



Die quantitative Aufarbeitung erfolgte in der Weise, dass das ge-  
bildete Bromhydrat — wo nicht anders angegeben — durch Aether  
isolirt, getrocknet und analysirt wurde. Aus den erhaltenen Zahlen  
wurden die Procente der Umsetzung ermittelt. Um die in mehreren  
Fällen zu Tage tretenden Verkettungsanomalien zu constatiren, wurde  
jedesmal auch der Schmelz- bezw. Dissociations-Punkt des Bromhy-  
drates bestimmt und mit dem des reinen, aus der Base und Brom-  
wasserstoff in ätherischer Lösung hergestellten Salzes verglichen;  
ferner wurde das ätherische Filtrat des bei der Verkettung entstan-  
denen Bromhydrats durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff  
auf seinen Gehalt an nicht umgesetzter Base geprüft. Hierdurch, so-  
wie durch eine besondere, später mitzutheilende Versuchsreihe wurde  
zugleich controllirt, dass nicht etwa ein Theil der angewendeten  
Base zur Bildung der folgenden Producte:



verbraucht worden war.

Weiterhin wurden noch die erhaltenen Verkettungsproducte einer  
systematischen fractionirten Destillation unterworfen. Dabei resul-  
lirten Tabellen bezw. Fractionscurven, welche den früher mitgetheilten  
der Kohlenstoffverkettungen<sup>1)</sup> ganz analog sind. Auf die hier-  
aus sich ergebenden Schlüsse werde ich später zu sprechen kommen.  
Nur so viel sei schon hier erwähnt, dass der Einfluss der Verzwei-  
gungen im Alkyl (Bromisobutter- und Bromisovalerian-Ester) in ganz  
derselben Weise bei den Kohlenstoff-Stickstoffketten zu Tage tritt,  
wie dies früher für die reinen Kohlenstoffsynthesen erkannt worden war.

Die Ingredientien wurden ohne Lösungsmittel in Reaction gebracht.

#### Anilin + $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester.

1. 4.65 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Nach 5 Mi-  
nuten Beginn der Salzabscheidung. Erhalten 4.14 g Bromhydrat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 983 ff.

(Theorie 4.35 g) vom Schmp. 271–272° (reines Salz 280°), Zersetzungspunkt: 142° (rein: 191°). Bromgehalt nach Volhard: 46.0 pCt. (Theorie 46.0). Chlorhydrat im Filtrat: 0.2 g (ber. 0.32 g).

Procente der Umsetzung: 95.17.

2. 18.6 g Base; 18.1 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 16.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279–280°. Bromgehalt: 45.3 pCt.

Procente der Umsetzung: 98.97.

Anilin +  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester.

3. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 14.95 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 279–280°. Bromgehalt: 46.03 pCt.

Procente der Umsetzung: 85.92.

Anilin +  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester.

4a. 18.6 g Base; 19.5 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 11.4 g Bromhydrat (Theorie 17.4 g) vom Schmp. 278–279°. Bromgehalt: 45.33 pCt.

Procente der Umsetzung: 65.52.

4b. 4.65 g Base; 4.87 g Ester, wie sub. 1. Erhalten 1.23 g Bromhydrat (Theorie 4.35 g) mit 46.1 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 28.88.

Anilin und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester.

5. 18.6 g Base; 20.9 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 4.05 g Bromhydrat (Theorie 17.49) vom Schmp. 279°. Bromgehalt 45.80 pCt.

Procente der Umsetzung: 28.27.

Anilin und  $\alpha$ -Bromphenylessigsäureäthylester

(Sdp. 163–165° bei 53 mm)<sup>1)</sup>.

6. 4.65 g Base; 6.08 g Ester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 2.95 g Bromhydrat mit 45.72 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 67.82.

Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrats krystallisirte beim Einengen ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose, sternförmig angeordnete Nadelchen vom Schmp. 85° darstellte. Nach der Analyse liegt das normale Verkettungsproduct:



Phenylanilino essigsäureäthylester,

vor, welcher von O. Stöckenius<sup>2)</sup> aus der Säure mittels Alkohol und Salzsäure dargestellt worden ist.

<sup>1)</sup> Bromgehalt: 32.85 pCt. (ber. 32.92 pCt.).

<sup>2)</sup> Jahresbericht f. Chemie 1878, 778.

Analyse: Ber. Procente: C 75.29, H 6.66.  
Gef. » » 75.38, » 6.82.

7. Um die Ausbentecurven zu erhalten, veranlasste ich Hr. stud. J. Konzewitsch zu folgenden Versuchen.

Je 37.2 g Anilin wurden mit 36.5 g Brompropion- (A), 39 g Brombutter- (B) und Bromisobutter- (C) und 41.8 g Bromisovalerian-Säure-äthylester (D) 8 Stunden auf 180° erhitzt. Die Menge des Anilinbromhydrats (Theorie 34.8 g) betrug bei:

A 34.08 g, B 33.6 g, C 30.5 g, D 25.0 g,  
Procente der Umsetzung: A 97.64, B 96.55, C 87.64, D 71.55.

Die einzelnen Fractionen der zweiten Rectification unter Luftdruck sind in der Tabelle I aufgeführt.

Zum Vergleich mit dem später zu besprechenden *o*-Toluidin musste noch dieselbe Umsetzung bei 130—135° durchgeführt werden. Sie ergab Bromhydrat:

A 34.43 g, B 31.66 g, C 23.55 g, D 9.77 g.  
Procente der Umsetzung: A 96.33, B 90.83, C 67.77, D 28.17.

Die Fractionen sind in der Tabelle II aufgeführt unter Weglassung der Vorläufe, welche von 150—180° aus folgenden Mengen bestanden:

A 0.53 g, B 1.43 g, C 4.1 g, D 13.68 g.

Temperatur	I				II			
	A	B	C	D	A	B	C	D
180—185	0.6 g	1.6 g	1.0 g	5.3	—	0.74	1.95	9.20
185—190				5.2	—	0.24	2.15	8.97
190—195				2.5	—	1.77	4.01	4.64
195—200				1.2	—	0.2	0.15	5.12
200—205	1.0 g	0.8 g	1.3	1.6	0.08	0.22	0.98	2.41
205—210			1.6	1.6	0.12	0.54	6.66	3.28
210—215			1.2	1.7	0.12	0.82	2.09	2.90
215—220			1.6	1.2	0.24	0.15	1.79	8.57
220—225			0.9	1.0	0.70	0.45	2.02	1.05
225—230			1.4	0.8	0.55	0.35	3.79	1.16
230—235			1.2	1.0	—	0.31	1.24	0.77
235—240			1.6	1.2	—	0.58	1.03	0.40
240—245	0.8	0.8	1.7	0.7	0.11	0.35	0.22	0.42
245—250	1.0	0.9	1.8	0.4	0.69	0.74	1.10	0.11
250—255	2.6	1.2	1.8	0.2	2.33	0.55	0.60	0.07
255—260	20.6	0.8	1.8	0.5	22.97	3.28	0.80	—
260—265	1.8	1.0	11.2	0.6	3.90	6.55	1.22	0.06
265—270	—	4.1	4.3	1.6	0.91	13.65	1.85	0.03
270—275	—	19.0	1.3	2.6	—	2.40	0.43	0.03
275—280	—	4.3	1.3	7.7	—	0.88	0.19	0.10
280—285	—	1.1	—	0.8	—	1.38	1.15	0.15
285—290	—	—	—	0.8	—	0.18	—	0.97
Rückstand:	1.8	1.5	1.0	1.1	2.9	3.00	3.34	4.22

Deutlicher, als die Tabelle zeigen die Diagramme I und II den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Ueberwindung der Verkettungsschwierigkeiten. Im Diagramm I (130—135°) treten C (Isobutyryl-) und D (Isovaleryl-Combination) hauptsächlich in den Siedintervallen der Ausgangsmaterialien, im Diagramm II (180°) aber genau entsprechend der grösseren Ausbeute an Bromhydrat des Anilins innerhalb der Siedegrenzen der Verkettungsproducte zu Tage. Die Bildung ungesättigter Ester: Methakryl- und Dimethylakryl-Säureester findet nicht statt. Das Diagramm II erinnert entschieden an das früher für Malonester<sup>1)</sup> wiedergegebene und wird später mit den für *o*- und *p*-Toluidin eruirten zu vergleichen sein.

Bei dieser Gelegenheit wurde der  $\alpha$ -Anilino buttersäure äthylester

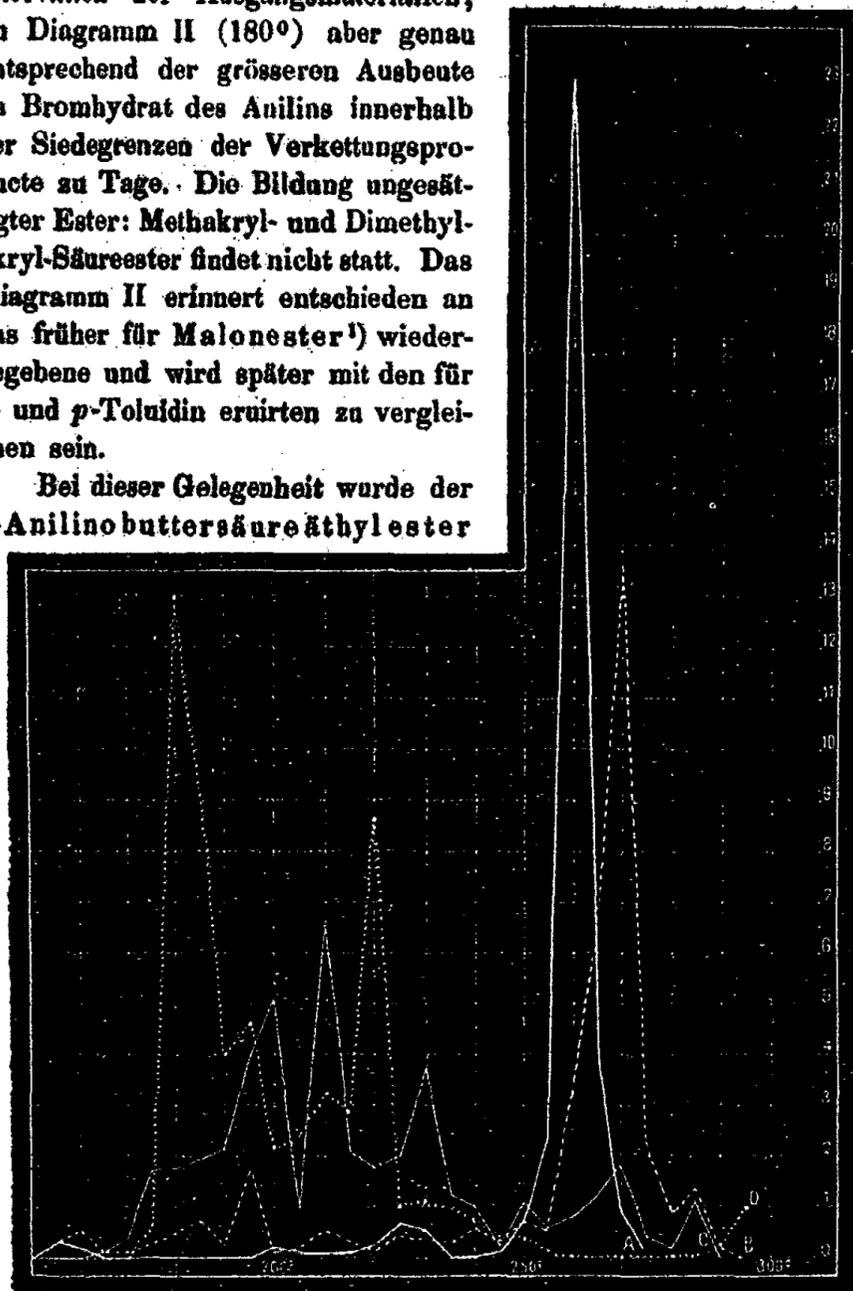


Fig. 1

(Colonne II. Fract. 270—275°), welcher bisher<sup>2)</sup> nur als Oel bekannt war, in der Form farbloser, bei 26° schmelzender Krystalle erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 983.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1794; 25, 2035g

Zum Verständniss der Kolonne III muss erwähnt werden, dass früher<sup>1)</sup> nachgewiesen worden war, dass sich hier nebeneinander die beiden Ester



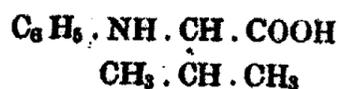
bilden:

Die Fraction 275–280° der Kolonne IV enthielt den  $\alpha$ -Anilinoisovaleriansäureäthylester als farbloses Oel.

Ber. Procente: C 70.58, H 8.59.

Bar. » » 70.71, » 8.61.

Die Verseifung mittels Kali führte zu der von M. E. Duvillier<sup>2)</sup> aus Anilin und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure, von L. Lettenmeyer<sup>3)</sup> aus Anilin, Isobutylaldehyd und Blausäure dargestellten  $\alpha$ -Anilinoisovaleriansäure, Schmp. 137–138°.



Ber. Procente: N 7.26.

Gef. » » 7.32.

Aus den vorstehenden quantitativen Versuchen 1–7 ergibt sich, was die Curven besonders deutlich im Vergleich mit den für Malonester<sup>4)</sup> und für Acetessigester<sup>5)</sup> ersehen lassen, dass das Anilin dem ersteren Ester näher steht, wie ja schon der symmetrische Bau beider Gebilde erwarten lässt.

Aus den Versuchen 1 und 6 geht ferner hervor, dass das Gebilde I ( $\text{CH}_3$ ) für die Verkettung günstiger, als das Gebilde II ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ist:

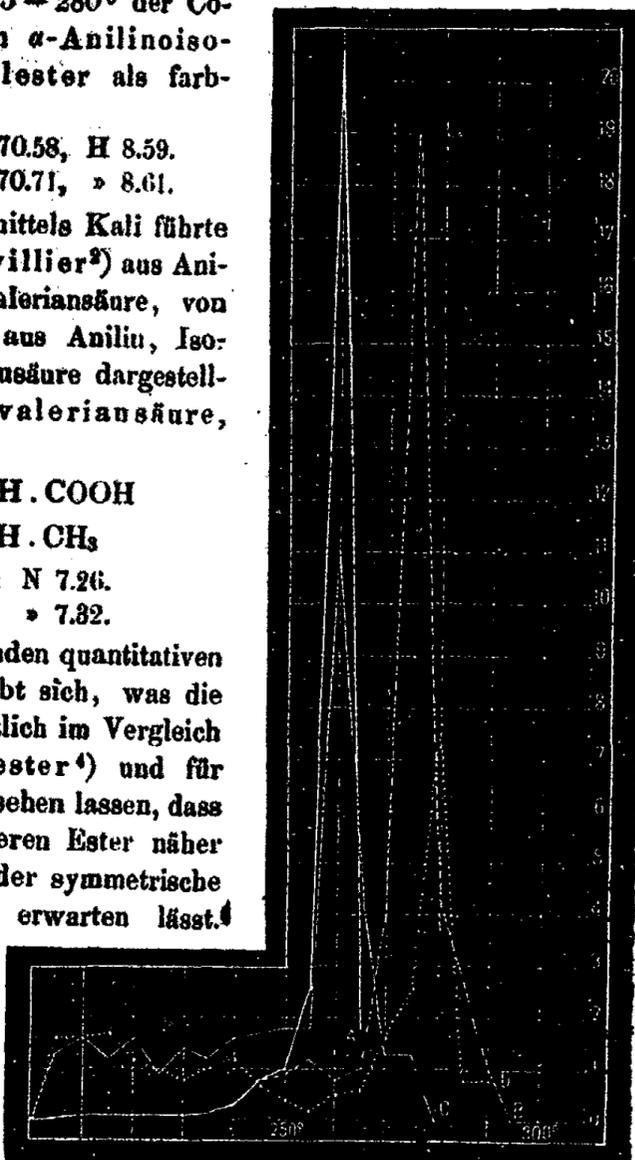


Fig. 2

<sup>1)</sup> loc. cit. 25, 2326.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2040.

<sup>3)</sup> loc. cit. 984.

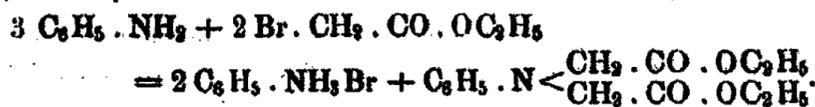
<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [5] 21, 445.

<sup>5)</sup> loc. cit. 29, 983.



Die schon früher beobachtete und hier aufs Neue zu Tage getretene Analogie des Anilins mit dem Malonsäureester veranlasste mich, auch der Bildung von Disubstitutionsproducten meine Aufmerksamkeit zu schenken.

War die Analogie des Anilins mit dem Malonester eine vollständige, so müsste neben der normalen Hauptumsetzung mit Bromessigsäureäthylester noch ein zweiter Process sich abspielen<sup>1)</sup>:



Dies ist in der That der Fall.

Aus 55.8 g Anilin und 50.1 g Bromessigsäureäthylester wurden nach achtstündigem Erhitzen auf 165—170° aus dem ätherischen Filtrat des Anilinbromhydrats ein schweres, gelbes, dickflüssiges Oel gewonnen, dessen Menge 75.45 g betrug. Bei der Destillation unter 20 mm ergab sich ein Rückstand (4.65 g) und ein Dampfverlust von 8.78 g. Die einzelnen Fractionen zeigten folgendes Bild:

I. —130°: 0.65 g	VII. 180—200°: 7.08 g
II. 130—140°: 0.90 »	VIII. 200—220°: 6.70 »
III. 140—150°: 1.99 »	IX. 220—240°: 6.15 »
IV. 150—160°: 3.97 »	X. 240—260°: 4.75 »
V. 160—170°: 8.85 »	XI. 260—265°: 10.53 »
VI. 170—180°: 10.45 »	

Aus den in den Fractionen III, IV und V fest gewordenen Antheilen liess sich leicht der Anilinoessigsäureäthylester, Schmp. 56—58°, isoliren. Auch die XI. Fraction wurde sofort fest, während VI, VII und VIII ölig blieben. In ihnen sollte der zweibasische Ester enthalten sein. Dieser wurde als weingelbes Oel bei der Rectification unter 15 mm mit dem Siedeintervall 195—200° isolirt.



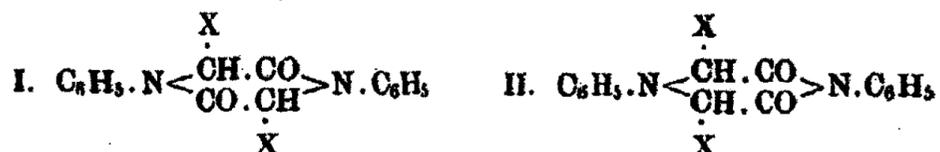
Analyse: Ber. Procente: C 63.39, H 7.17.  
Gef. » » 63.24, » 7.40.

Die Menge dieses Esters war jedoch eine relativ geringe. Genau bestimmen liess sich dieselbe nicht, da die Vor- und Nachfractionen noch andere festwerdende Ester enthielten:

180—185°: 0.78 g	190—195°: 1.55 g	200—205°: 1.48 g.
185—190°: 1.44 »	195—200°: 2.14 »	205—210°: 0.45 g.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 966.

Dieser Befund ist insofern von grosser Bedeutung, als er zeigt, dass die Tendenz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe zwei Fettsäurereste für Wasserstoff einzutauschen, schon bei der Essigsäure weit geringer ist, als die analoge Tendenz der  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CNa}_2$ -Gruppe der Malon- und Acetessig-Ester. Es wird dadurch auch geradezu sicher, dass die interessanten, von O. Nastvogel<sup>1)</sup> aufgefundenen Isomerieen in der Gruppe der Diacipiperazine:



nicht im Sinne der in diesen Formeln veranschaulichten Structur-isomerie gedeutet werden dürfen, sondern dass es sich in diesen Fällen — die Zahl der Isomeren ist grösser, als die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome veranlassen können — um eine Erscheinung des asymmetrischen Stickstoffs oder um Configurationen des Piperazinsringes im Sinne der früher von mir<sup>2)</sup> discutirten Gleichgewichtslagen handelt.

Bei einem Theil der ausgeführten Versuche haben mich die HHrn. Dr. H. Guntrum und F. Blumfeld auf's Beste unterstützt.

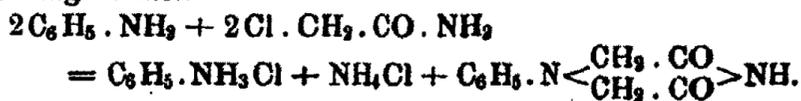
#### 414. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XV. Das Anilin und die Bromfettsäureamide.

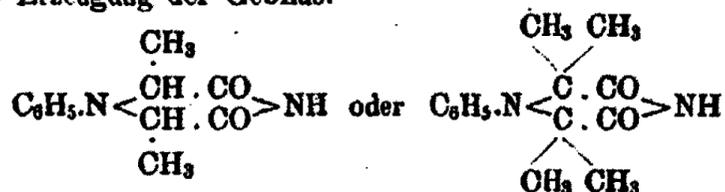
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. October.)

Ich habe früher<sup>3)</sup> mitgetheilt, dass unter bestimmten Bedingungen die Reaction zwischen Anilin und Chloracetamid im Sinne folgender Gleichung verläuft:



Es war nach der dynamischen Hypothese zu erwarten, dass die analoge Erzeugung der Gebilde:

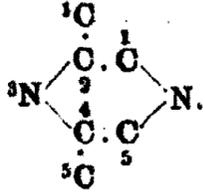


<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2009—2025.

<sup>2)</sup> l. c. 23, 1974.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1809.

auf Schwierigkeiten stossen würde, da der Zuwachs der Alkyle, in den »kritischen« Positionen 1:5 erfolgend, zur Vermehrung der Collisionen führen muss:



Um mit vergleichbaren Ingredientien zu arbeiten, wählte ich als Ausgangsmaterialien die gebromten Fettsäureamide und wiederholte zunächst die eingangs erwähnte Reaction mit Bromacetamid. Dabei stellte sich heraus, dass man den gleichen Verlauf wie mit Chloracetamid erzielen kann, dass aber die Bromverbindung schon bei niedrigerer Temperatur, als die Chlorverbindung reagirt, sodass die in der zweiten Reactionsphase eintretende Ringschliessung:



vermieden werden kann, wenn man, wie unten angegeben, für entsprechende Kühlung sorgt.

Bromacetamid, das Buchner und Papendieck<sup>1)</sup> aus Bromessigester und alkoholischem Ammoniak gewonnen haben (Schmp. 91°), wird vortheilhafter durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung des Bromacetylbro-mids dargestellt. Die Trennung vom Bromammonium geschieht durch Extrahiren mit siedendem Benzol. Die Benzollösung liefert lange farblose Nadeln (Schmp. 88°), die zu weiterer Verwendung genügend rein sind.

1. 4.14 g Bromacetamid und 2.79 g Anilin wurden gemischt und langsam erwärmt. Als die Temperatur des Bades 70° erreicht hatte, trat freiwillig Temperaturerhöhung ein (bis 130°). Die Masse wurde sofort aus dem Bad genommen und unter Umrühren an der Luft bis 80° gekühlt. Dabei schieden sich reichlich Krystalle ab, und das Ganze nahm eine röthliche Farbe an. Sodann wurde noch während 10 Min. allmählich die Temperatur des Bades auf 100° gesteigert, wobei sich äussere und innere Temperatur gleich einstellten, sodass die Reaction als vollendet angesehen werden konnte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Product vom Bromhydrat befreit und mit Zuhilfenahme von etwas Thierkohle gereinigt. Es resultirten schwach grau gefärbte, undurchsichtige Wäzchen vom Schmp. 225°. Dieselben sind schwer löslich in Aether, heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Nach der Analyse lag das Phenyliminodiessigsäureamid vor:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ .

<sup>1)</sup> loc. cit. 25, 1160.

Ber. Procente: C 57.97, H 6.36.  
 Gef. » » 58.19, » 6.56.

Die Substanz giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure eine tief blutrothe Färbung. Hierin gleicht sie, wie ein Versuch ergab, dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen *o*-Tolylimidodiessigsäurediamid.

2. Die Wiederholung des Versuchs wurde dahin abgeändert, dass, nachdem bei 70° die Reaction begonnen hatte, nicht gekühlt wurde, sodass die freiwillige Temperaturerhöhung bis 170° ging. Die nach dem Erkalten anschliessenden hellgelben Krystalle waren in heissem Wasser leicht löslich. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem 50-procentigem Alkohol wurde die Verbindung gereinigt und schmolz bei 159°. Sie erwies sich als das erwartete Phenyliminodiessigsäureimid:  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{matrix} NH$ .

Ber. Procente: N 14.74.  
 Gef. » » 14.50.

Der Körper färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur gelb. Bei dem Umkrystallisiren wurden geringe Mengen beobachtet, deren Schmp. bis 188° hinauf ging; nach der Salpetersäureprobe (roth) waren dies Spuren des sub 1) beschriebenen Diamids.

Es tritt demnach der Rest des Acetamids auf alle Fälle unter den angegebenen Bedingungen zweimal in die Anilinmolekel ein, und bei höherer Temperatur findet Ringschluss zum Imid statt. Wie die folgenden Versuche zeigen, sind die Homologen des Bromacetamids zu dieser Reaction nicht zu gebrauchen, was im vollständigen Einklang mit den oben charakterisirten Forderungen meiner dynamischen Hypothese steht.

$\alpha$ -Brompropionsäureamid,  $Br \cdot CH(CH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ .

Das Amid wurde von Hrn. Dr. N. Mintz in analoger Weise, wie oben beim Bromacetamid angegeben, dargestellt. Aus Benzol krystallisiren grosse und kleine Blättchen, aus Alkohol platte Nadeln. In Aether und Chloroform ist der Körper in der Hitze gut löslich. Schmp. 123°.

Ber. Procente: N 9.21, Br 52.63.  
 Gef. » » 9.49, » 52.33.

Hr. stud. Schischkow stellte mehrere Versuche an, von denen die folgenden zwei beschrieben werden sollen:

3) 1 g Amid und 0.6 g Anilin werden gemischt und erwärmt. Bei 75–80° löst sich das Amid in der Base, die Temperatur steigt auf 98°, es scheiden sich Krystalle aus. Es wurde nun abgekühlt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2279.

und die Masse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden bromfreie schiefwinklige Tafeln erhalten, welche bei  $144^{\circ}$  schmolzen. Löslichkeitsvergleich und Analyse ergaben, dass das  $\alpha$ -Anilinopropionsäureamid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot HC(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  vorlag, welches schon von F. Tiemann und R. Stephan<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Nitril dargestellt worden ist.

Ber. Procente: N 17.07.

Gef. » » 16.74.

4. Bei einem anderen Versuch wurden die Componenten auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether wurde vom Anilimbromhydrat eine Substanz getrennt, welche bei  $125^{\circ}$  schmolz und sich als identisch erwies mit dem von O. Nastvogel<sup>2)</sup> aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten

$\alpha$ -Anilinopropionsäureanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

Analyse: Ber. Procente: N 11.67.

Gef. » » 11.70.

$\alpha$ -Brombuttersäureamid,  $Br \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ .

Das von Hrn. Dr. N. Mintz dargestellte Präparat krystallisirt aus Benzol in farblosen durchsichtigen Blättchen, aus Aceton in Nadeln, ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und schmilzt bei  $112^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 8.43, Br 48.19.

Gef. » » 8.53, » 48.61.

Hr. stud. Burmeister studirte unter mehrfach abgeänderten Bedingungen die Umsetzung mit Anilin. Es resultirte stets dasselbe Product, so dass ich mich auf die Wiedergabe eines Versuches beschränke.

5. 10 g Base und 10 g Amid wurden langsam erhitzt. Bei  $55-65^{\circ}$  löste sich das Amid auf. Von  $80^{\circ}$  begann freiwillige Temperaturerhöhung unter Ausscheidung von Krystallen. Bei  $110^{\circ}$  trat wieder Verflüssigung ein. Nachdem im Ganzen  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $130^{\circ}$  erhitzt worden war, wurde die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht. Die Auskochungen lieferten schwach rosaroth gefärbte Krystallblättchen, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Ihre Menge betrug 6.59. Im Filtrate konnte Bromammonium in geringer Menge nachgewiesen werden. Der erhaltene Körper schmolz bei  $123^{\circ}$  und erwies sich nach Aussehen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2035.

<sup>2)</sup> l. c. 22, 1793.

Löslichkeitsverhältnissen und Analyse als das von L. Sender <sup>1)</sup> aus dem Anilinobuttersäurenitril dargestellte

$\alpha$ -Anilinobuttersäureamid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ .

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73  
Gef. » » 66.81, » 7.87, » 15.50.

Das dem sub 4 erwähnten Anilid entsprechende Product konnte weder bei obigem Versuch noch auch bei höherer Temperatur erhalten werden, scheint sich also, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge zu bilden.

$\alpha$ -Bromisobuttersäureamid,  $Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Die aus dem Säurebromid und Ammoniakgas von Herrn Dr. N. Mintz dargestellte Verbindung erwies sich als identisch mit dem von mir früher <sup>2)</sup> aus dem Aethylester erhaltenen Amid, Schmp. 148°. Aus Chloroform krystallisirten durchsichtige, farblose, schiefwinkelige Prismen.

Analyse: Ber. Procente: C 28.92, H 4.82, N 8.43, Br 48.19  
Gef. » » 28.01, » 4.89, » 8.32, » 48.66.

6. Herr stud. Kowarsky verfolgte die Einwirkung von Anilin. Eine grössere, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Versuchsreihe ergab, dass auch bei höherer Temperatur (170°) lediglich das Brom, nicht aber das Amidoradical ersetzt wurde. Bei 130° begann die freiwillige Umsetzung bei Anwendung gleicher Mengen der Ingredientien.

Es resultirten beim Auskochen der Reaktionsmasse mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle farblose kurze Prismen. Dieselben schmolzen bei 136°, waren in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff schwer, in heissem Wasser, Aether, Ligroin, in kaltem Chloroform, Aceton und in Mineralsäuren gut löslich.

Die Analyse zeigt, dass ein Anilinoisobuttersäureamid vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.86, N 15.73  
Gef. » » 67.37, » 7.96, » 15.89.

Ich halte das Amid für die  $\beta$ -Verbindung:

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ ,

da sie unzweifelhaft identisch ist mit dem von F. Tiemann <sup>3)</sup> aus Anilinoisobuttersäurenitril erhaltenen Amid (Schmp. 137°). Das erwähnte Nitril hat bekanntlich F. Tiemann in eine Anilinoisobutter-

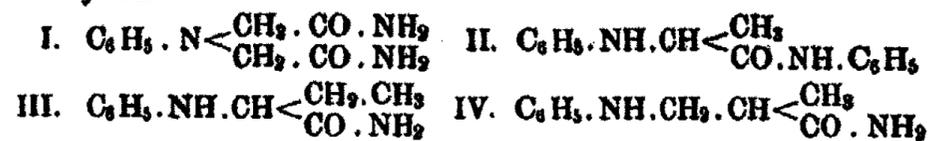
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2036.

<sup>2)</sup> l. c. 24, 1044.

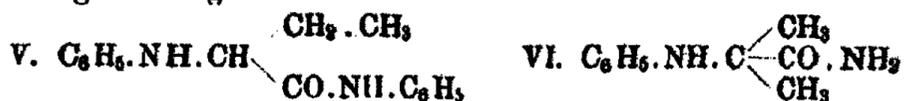
<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 2042.

säure übergeführt, für welche ich früher<sup>1)</sup> die Constitution einer  $\beta$ -Säure nachgewiesen habe.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass der Einfluss der im Fettsäurerest der gebromten Säureamide vorhandenen Alkyle sich ganz in demselben Sinne äussert, wie bei der Verkettung von Anilin mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern. Es erscheinen begünstigt die Systeme:



Unbegünstigt dagegen zur Darstellung auf dem oben eingeschlagenen Weg:



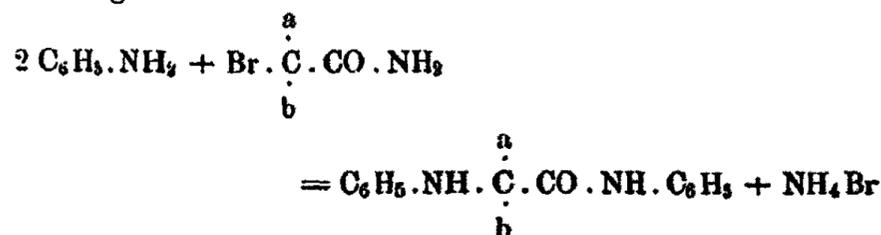
Für das Verständniss des Verhältnisses von IV. zu VI. muss an das früher schon über die »intermolekularen Umlagerungen« Gesagte<sup>2)</sup> erinnert werden. Der Unterschied zwischen II. und V. aber bekräftigt auf's Neue die Collision der Positionen 1:5 und 1:6. Zählt man vom Methyl aus, so endigt bei II. die eine Verzweigung mit Phenyl in Position 4, die andere in 5, bei V. aber die eine in 5 und die andere in 6.

#### 415. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XVI. Die Bildung von Säureaniliden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]  
(Eingegangen am 11. October.)

Nachdem sich, wie die vorstehende Mittheilung zeigt, ergeben hatte, dass die Bildung von Aniliden der Anilinfettsäuren nach der Gleichung

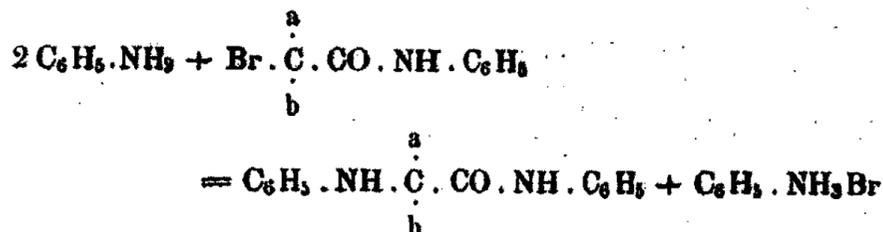


nur stattfindet, wenn  $a = \text{CH}_3$  und  $b = \text{H}$  ist, nicht aber, wenn  $a = \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $a$  und  $b = \text{CH}_3$ , war es interessant zu erfahren, ob

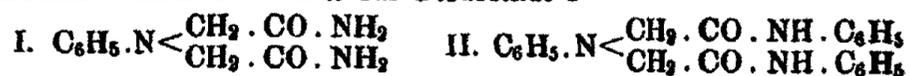
<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und N. Mintz l. c. 23, 2328.

<sup>2)</sup> Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie 773 ff.

Ähnliche Unterschiede auch bei der Anwendung der  $\alpha$ -Bromfettsäureanilide an Stelle der Amide zu Tage treten würden, oder ob, wenn von vornherein eine Anilidogruppe in der Molekel vorhanden ist, der Ersatz des Broms durch die zweite Anilidogruppe keinen Schwierigkeiten mehr begegnet. Es konnten in der That aus den Aniliden nach dem Schema:



die gesuchten Körper erhalten werden. Im Sinne meiner dynamischen Hypothese bedeutet dieser Befund, dass die Eliminierung des Broms leichter erfolgt, als die des Amidoradicals, sodass die am Schlusse der vorigen Abhandlung angedeuteten »Collisionen« durch die Tendenz des Anilins, sich mit Bromwasserstoff zu verbinden, überwunden werden. Ich werde ferner zeigen, dass das abweichende Verhalten des Bromacetamids gegenüber dem Brompropionamid kein Analogon bei den entsprechenden Aniliden findet. Denn bei der Umsetzung des Bromacetamids hatte sich das Disubstitut I



gebildet, bei der Verwendung des Anilides aber kam es nicht zur Bildung des Productes II (Schmp. 218°<sup>1)</sup>), sondern es entstand lediglich das bisher auf anderen Wegen<sup>2)</sup> erhaltene Monosubstitut:

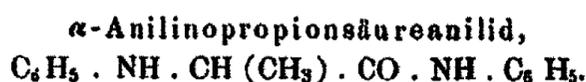
Anilinoessigsäureanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vom Schmp. 111°.

1. Hr. stud. Meyerowitz beobachtete, dass sowohl gleiche Molekeln Anilin und Bromacetanilid<sup>3</sup> (Schmp. 130°) als auch 2 Mol. Base auf 1 Mol. Anilid dasselbe Product lieferten, nur blieb im ersteren Falle viel Bromacetanilid unangegriffen. Die Temperatur des Oelbades wurde allmählich auf 160° gesteigert, ohne dass das in die Reaktionsmasse gesenkte Thermometer eine freiwillige Temperaturerhöhung anzeigte. Der Quecksilberfaden blieb auf 130° stehen. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser das Anilinbromhydrat entfernt, hierauf der Rückstand mit 50-procentigem Alkohol in der Hitze fractionirt ausgezogen. Hieraus ergaben sich beim Eindampfen und Stehenlassen lange, weisse Nadeln, die umkrystallisirt den Schmp. 111° besaßen und sich als identisch mit Anilinoessigsäureanilid erwiesen.

<sup>1)</sup> A. Hausdörfer, diese Berichte 22, 1200.

<sup>2)</sup> Vgl. Beilstein, Handbuch II, 428.

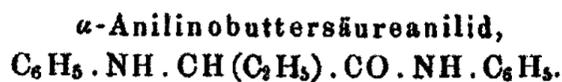
2. 10 g  $\alpha$ -Brompropionsäureanilid (Schmp. 99°) und 7.6 g Anilin wurden von Hrn. stud. Jasienski 3 Stunden auf 110° erbitzt. Die Umsetzungstemperatur liegt zwischen 100 und 105°. Die entstandene feste Masse wurde in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser das neue Product ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus den combinirten genannten Lösungsmitteln war das in Nadeln anschliessende Präparat rein, Schmp. 126–127°. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von O. Nastvogel<sup>1)</sup> aus Anilinopropionsäure und Anilin dargestellten und dem in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten



Ber. Procente: C 74.68, H 7.05, N 11.61.

Gef. » » 74.89, » 6.64, » 11.61.

3. In analoger Weise, wie zuvor beschrieben, wurde Anilin mit  $\alpha$ -Brombuttersäureanilid (Schmp. 98°) umgesetzt. Auch hier geschah die Aufarbeitung durch Verwendung von Alkohol und Wasser, doch musste fractionirt gefällt werden, um geringe Mengen Oel zu entfernen und Thierkohle zu Hülfe genommen werden, um die Färbung zu beseitigen. Die schliesslich erhaltenen, farblosen Nadeln schmolzen bei 91–92° und erwiesen sich als das gesuchte



Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.

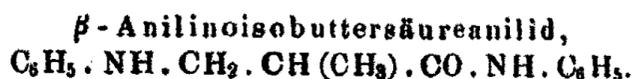
Gef. » » 74.89, » 7.06, » 11.05.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Eisessig gut, in Ligroin schwer löslich. Hr. stud. Gerson führte die folgenden Versuche durch.

4.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureanilid (Schmp. 81°) wurde mit 2 Mol. Anilin erhitzt. Bei 23° begann die Masse sich zu verflüssigen, von 68° stieg die Temperatur rapid bis auf 100°, weiterhin langsam auf 148°, fiel schliesslich, trotzdem die Temperatur des Bades bis 160° gesteigert wurde, allmählich auf 133°, wo sie ziemlich constant blieb. Nach 2½ Stunden wurde die kirschroth gefärbte Masse in 98-procentigem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Menge der so erhaltenen, schwach rosa gefärbten Krystalle betrug 81 pCt. der theoretisch berechneten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 155° schmolzen. Aus den Mutterlaugen ergab sich nur eine geringe Menge etwas niedriger schmelzender Krystalle. Das Hauptreactionsproduct ist in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1794.

concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton namentlich in der Hitze leicht, in Wasser, Benzol und Ligroin schwer löslich.

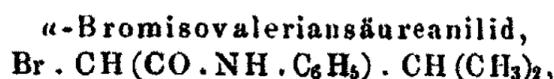


Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09, N 11.02.  
 Gef. » » 75.15, » 7.00, » 12.11.

Um zu eruien, ob die Verkettung, wie nach den anderweitigen Erfahrungen zu erwarten war, auch hier in der  $\beta$ -Stellung (intermolekulare Umlagerung) vor sich gegangen war, wurde das Präparat in Amylalkohol gelöst und mit der  $1\frac{1}{2}$  Atomen entsprechenden Menge Natriummetall versetzt. Nach zweistündigem Kochen wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Krystallbrei mit Aether gewaschen und das hinterbleibende Natriumsalz in wässriger Lösung fractionirt durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die durch Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol, sowie durch Fällung mittels Ligroin aus Benzollösung gereinigt. Sie schmolz gegen  $180^\circ$  und dürfte daher nicht die  $\alpha$ - (Schmp.  $142^\circ$ ), sondern die  $\beta$ -Anilinoisobuttersäure (Schmp.  $184$ – $185^\circ$ ) sein. Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde reine  $\beta$ -Säure (6 g), die nach dem früheren Verfahren<sup>1)</sup> dargestellt worden war, durch  $2\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen auf  $170^\circ$  mit 3.3 g Anilin in ihr Anilid verwandelt. Dasselbe erwies sich (Schmp.  $155^\circ$ ) als identisch mit dem beschriebenen, für das mithin die oben gegebene Structur als erwiesen angesehen werden muss.

Analyse: Ber. Procente: C 75.59, H 7.09.  
 Gef. » » 75.85, » 7.49.

5. Hr. stud. Lisnewsky stellte aus 24.4 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäurebromid und 18.6 g Anilin in Benzollösung mit einer Ausbeute von 23.5 g (ber. 25.6 g) das



dar. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper bei  $116^\circ$  und stellte zu Blättchen vereinigte Nadeln dar.

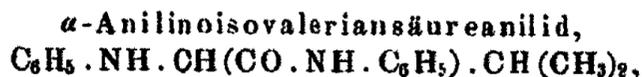
Analyse: Ber. Procente: Br 31.25.  
 Gef. » » 31.26.

Die Einwirkung von Anilin (10.2 g) auf das Anilid (7.44 g) begann bei  $140^\circ$ . Diese Temperatur hielt sich in der Reaktionsmasse constant, als das Oelbad bis  $190^\circ$  weiter erhitzt wurde. Nach einstündigem Erhitzen wurde die erkaltete Masse zuerst mit kaltem,

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und N. Mintz, diese Berichte 25, 2323.

dann mit heissem Wasser behandelt, sodann der Rückstand fractionirt mit verdünntem Alkohol ausgekocht. Aus diesen Auskochungen schieden sich röthlich gefärbte Krystalle ab, die öfters aus Alkohol umkrystallisirt werden mussten, bis sie farblos wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 105—106°. Die Ausbeute betrug 7.4 g (ber. 10.6 g). Der Körper war schwer löslich in Wasser, Ligroin, Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sowie in heissen verdünnten und in kalten concentrirten Mineralsäuren.

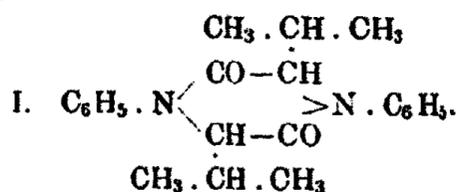
Nach der Analyse liegt das



vor.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 7.46, N 10.45.  
Gef. » » 76.01, 76.23, » 7.50, 7.45, » 10.69.

Es wurde weiter die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das zuvor beschriebene  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureanilid verfolgt. Nach früheren Erfahrungen<sup>1)</sup> konnte entweder das Piperazinderivat (I) oder, falls die Isopropylgruppen hier analoge Hindernisse hervorriefen wie beim Bromisobuttersäureanilid, ein Oxy(II)- bzw. Aethoxy(III)-Derivat entstehen:



25.7 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureanilid, in 100 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 5.6 g Kali in 40 ccm Alkohol gelöst, vermischt und im Wasserbad erhitzt. Bei 78° begann die Abscheidung von Bromkalium. Nach einstündigem Kochen wurde das Salz abfiltrirt, das Filtrat im Vacuum eingengt und der Krystallisation überlassen. Die Abscheidungen erwiesen sich nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser als das Ausgangsmaterial, Schmp. 116°. Bromgehalt 31.30 pCt. (ber. 31.25).

Die Mutterlauge der Krystalle hinterliess ein Oel; da dasselbe nicht krystallisiren wollte, wurde es in Aether gelöst, Spuren von Bromkalium wurden abfiltrirt und die nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende ölige Masse im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge ging (b = 40 mm) zwischen 175 und 200° als schwach gelbes

<sup>1)</sup> A. Tigerstedt, diese Berichte 25, 2919.



Die Ausbeuten konnten allerdings wegen der etwas umständlichen Aufarbeitungsmethode nicht genau bestimmt werden. Es zeigte sich aber, dass 60 g Anilinoessigester mit 30 g Anilin nach vierstündigem Erhitzen im Autoclaven auf 180° etwa 27 pCt. der theoretischen Menge an Anilinoacetanilid, Schmp. 140°, lieferten.

Analyse: Ber. Procente: N 12.41.  
Gef. » » 12.44.

Beim Anilinopropionester (30 g) war die Umsetzung mit Anilin (15 g) erst durch sechsstündiges Erhitzen im Autoclaven auf 220° soweit zu erzielen, dass aus der im Vacuum fractionirt destillirten Reactionsmasse und zwar in den bei 62 mm zwischen 210–270° übergehenden Antheilen das erwartete Anilinopropionsäureanilid, Schmp. 126°, in geringer Menge isolirt werden konnte.

Analyse: Ber. Procente: N 11.66.  
Gef. » » 11.72.

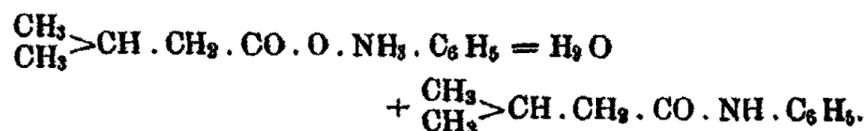
Beim Anilinobuttersäureester endlich lieferten 40 g Ester mit 19 g Anilin in der oben beschriebenen Weise im Autoclaven erhitzt bei der zweiten Rectification unter 62 mm nur einige bald erstarrende Tropfen zwischen 210–270°, sodass von einer Bildung des Anilinobuttersäureanilids hier füglich nicht gesprochen werden kann. Die Verkettungsreaction hat also hier, wie bei den in der XV. Mittheilung beschriebenen Umsetzungen schon ihre Grenze erreicht, wenn CH<sub>3</sub> durch C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ersetzt wird.

8. Schliesslich möchte ich hier aus einem grösseren, von Hrn. stud. Liebers beobachteten Zahlenmaterial vorläufig mittheilen, dass die Grenze der Anilidbildung aus Säure und Anilin, d. h. durch Wasserabspaltung aus den primär entstehenden Anilinsalzen in folgender Reihe erreicht wird, wenn man vergleichbare Mengen der Componenten eine Stunde auf 100° erhitzt.

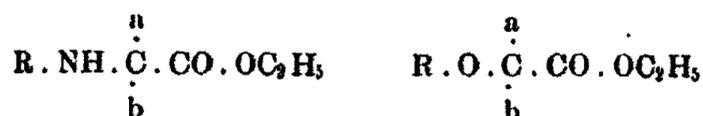
	pCt.		pCt.		pCt.
H . CO	97.3				
CH <sub>3</sub> . CO	19.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CO	0	HO . CH <sub>2</sub> . CO	41.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO	11.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . CH <sub>2</sub> . CO	0	HO . CH(CH <sub>3</sub> ) . CO	28.5
n . C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO	6.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> . CO	0	HO . CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) . CO	20.9
n . C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . CO	5.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH:CH . CO	0	HO . CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) . CO	16.2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CH . CO	4.4			HO . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CO	7.1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH . CH <sub>2</sub> . CO	0.0				

Es ergibt sich darnach, dass Hydroxyl begünstigend, Phenyl im Vergleich zu Methyl verzögernd wirkt und dass, wie auch bei anderen Reactionen beobachtet, Verzweigungen im Alkylradical gleichfalls ungünstig auf den Uebergang der Kohlenstoff-Sauer-

stoff-Stickstoffkette in die stabilere Kohlenstoff-Stickstoffkette einwirken:



Denkt man sich die stabilere letzte Form als eine in den Schwingungsbahnen ihrer Bestandtheile mehr fixirte, so gewinnt es den Anschein, als ob das erstere Gebilde (Salz) dem Schwingungsbestreben der beiden Methylene in analogen Raumtheilen dadurch besser gerecht wird, dass in der zu Methyl »kritischen Position« 5 sich hier das nur zweiwerthige Sauerstoffatom befindet. Ob sich die damit angedeutete Idee, die »Werthigkeit« in Beziehung zu bringen zu den von den Atombahnen beanspruchten Raumantheilen als fruchtbar erweisen kann, müssen weitere Versuche ergeben, die ich zunächst auf den Vergleich von Kohlenstickstoff- mit Kohlensäureketten der Typen



ausgedehnt habe.

#### 416. J. Gadamer: Ueber das Sinigrin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Unter Hinweis auf die ausführliche Mittheilung im Archiv der Pharmacie 1897, 44—83 über das Glucosid des schwarzen Senfsamens, Sinigrin, soll im Nachstehenden ein kurzer Bericht über dasselbe bezüglich seiner chemischen Natur erstattet werden.

Die von Will und Körner<sup>1)</sup> stammende Formel des Sinigrins  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NS}_2\text{KO}_{10}$  enthält noch ein Molekül Krystallwasser, welches bei  $100^\circ$  nicht entweicht, wohl aber bei anhaltendem Trocknen in vacuo bei  $98.5^\circ$ , ohne dass eine wesentliche Veränderung der Substanz einträte. Dem Sinigrin kommt daher, wie durch zahlreiche Analysen bestätigt wird, die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{KO}_9 + \text{H}_2\text{O}$  zu. Demgemäss erfolgt dessen Spaltung unter dem Einfluss von Myrosin unter Aufnahme eines Moleküls Wasser. Das Sinigrin erfährt also wie alle Glucoside Hydrolyse und ist ein esterartiger Körper.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 125, 260 ff.

Eigenschaften: Glänzend weisse, derbe Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°, wasserfrei bei 132° (nicht scharf), leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist linksdrehend.  $[\alpha]_D = -15^\circ 13'$ .

#### Spaltung durch Myrosin.

Die durch die Gleichung  $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$  illustrierte Spaltung verläuft nicht quantitativ. Ausser den früher ermittelten Nebenproducten, Allylcyanid und Schwefel, entsteht stets Schwefelkohlenstoff. Die Bildung desselben wird durch die Einwirkung von Wasser auf das nascirende Senföl bedingt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung  $2C_3H_5NCS + 2H_2O = 2C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2$ , wie experimentell festgestellt ist.

Der Wirkungswerth des Myrosins ist ein beschränkter und wird durch das sich bildende Monokaliumsulfat beeinträchtigt, dessen nachtheiliger Einfluss durch vorsichtige Neutralisation gehoben werden kann. Die Ausbeute an Senföl erreicht nie die berechnete Menge von 23.86 pCt., kann aber durch Zusatz von Calciumcarbonat erhöht werden. Ein Zusatz des basischen Abstumpfungsmittels zu Senfmehl vermindert aber umgekehrt die Menge des sich bildenden Senföls. Dies Verhalten ist vermuthlich auf den Gehalt des Samens an einem Körper basischer Natur zurückzuführen (Sinapin?).

#### Spaltungen des Sinigrins durch den Einfluss von chemischen Agentien.

Die von Will und Körner studirte Einwirkung von Silbernitrat und Baryumhydroxyd auf das Sinigrin liefert mit Rücksicht auf die um ein Molekül Wasser ärmere, von mir aufgestellte Formel desselben wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Glucosids. Das erneute Studium hat Folgendes ergeben:

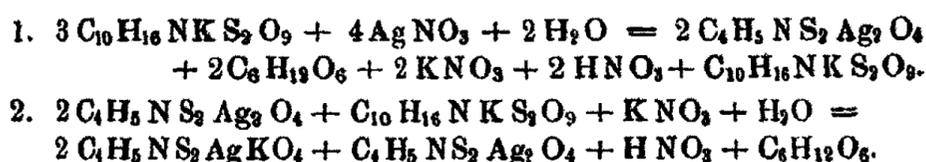
Die Spaltung durch Silbernitrat verläuft nach der Gleichung:  
 $C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 2AgNO_3 + H_2O = C_4H_5NAg_2S_2O_4 + C_6H_{12}O_6 + KNO_3 + HNO_3$ .

Die Verbindung  $C_4H_5NAg_2S_2O_4$ , das Senfölsilbersulfat, ist das Salz einer zweibasischen Säure:  $C_4H_5NS_2O_4 \cdot H_2$ , nicht eine Verbindung von Senföl mit Silbersulfat. In Ammoniakflüssigkeit ist dieselbe leicht löslich und verbindet sich dabei mit zwei Molekülen Ammoniak zu einer neuen, in Wasser schwer löslichen Verbindung  $C_4H_5NS_2O_4 \cdot Ag_2 \cdot 2NH_3$ , deren Abscheidung in sechsseitigen Prismen, bisweilen in wetzsteinförmigen Tafeln, in kurzer Zeit aus der Lösung erfolgt. Die freie Säure, der aus weiter unten zu erörternden Gründen

die Formel  $C \begin{array}{l} \diagup O \cdot SO_2 \cdot OH \\ \diagdown S \cdot H \\ \diagdown NC_3H_5 \end{array}$  zuzuertheilen sein dürfte, ist nicht beständig; beim Versuche, sie mittels Salzsäure oder Schwefelwasserstoff

aus ihrem Silbersalz frei zu machen, zerfällt sie in Allylcyamid, Schwefel und Schwefelsäure. Die Versuche, durch Einwirkung von Jodmethyl den Dimethylester darzustellen, führten zu keinem greifbaren Resultat. Die Bildung eines flüchtigen Körpers von eigenartigem Geruch lässt das theilweise Entstehen des Esters vermuthen; das Auftreten von freier Schwefelsäure beweist andererseits den weitgehenden Zerfall.

War die Annahme richtig, dass die Säure eine SH-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthielt, so war anzunehmen, dass durch Einwirkung von Silbernitrat auf überschüssiges Sinigrin zunächst an dieser Stelle Silber eintreten würde. Aus der Natur des abgespaltenen Körpers konnte geschlossen werden, ob Kalium oder der Zuckerrest mit dem Schwefelatom in Verbindung steht. Der Versuch hat für letzteren entschieden. Die Reaction verläuft unter diesen Umständen nach der Gleichung:



Das Kaliumsilbersalz verbindet sich mit dem Silbersalz zu gleichen Molekülen zu einer leicht löslichen, nicht isolirbaren Verbindung.

Nach dem Verhalten gegen Silbernitrat zu urtheilen, ist die Formel des Sinigrins aufzulösen in:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NSO}_2\text{K} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ .

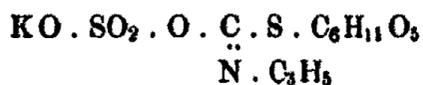
Dass das andere Schwefelatom sich im Sinigrinmolekül in Form der Schwefelsäure befindet, für diese Annahme spricht das Verhalten gegen Baryumhydroxyd. Will und Körner haben nachgewiesen, dass sich dabei leicht Baryumsulfat abscheidet. Es blieb die Frage zu beantworten, in welcher Weise wohl die Schwefelsäure gebunden sei. Darüber giebt das Verhalten gegen Chlorbaryum Aufschluss. Letzteres verursacht keine Fällung; erst bei anhaltendem Kochen findet allmählich die Abscheidung von Baryumsulfat statt. Dieses verschiedene Verhalten gegen Baryumsalz und gegen Baryumhydroxyd, ferner die Unbeständigkeit der freien Säure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_1 \cdot \text{H}_2$  in wässriger Lösung sprechen dafür, dass sich die Schwefelsäure in dem Sinigrin in der Form einer Aetherschwefelsäure befindet, deren Kaliumsalz das Sinigrin ist. Die weitere Auflösung der Formel dürfte daher in folgender Weise stattzufinden haben:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} < \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OK} \\ \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \end{matrix}$ .

Es bleibt nunmehr nur noch der zweiwerthige Rest  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  in seiner Constitution zu ermitteln, was hinsichtlich  $\text{C}_3\text{H}_5 = \text{Allyl}$  keine Schwierigkeit haben kann.

Wegen der Bildung von Senföl ist ferner das Stickstoffatom mit dem Radikal Allyl in Beziehung zu bringen, sodass also dem Rest

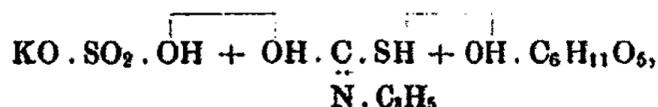
die Constitution  $C_3H_5N:C$  zukommen muss, wobei allerdings das Auftreten von Cyan- und Rhodanallyl<sup>1)</sup> auffällig erscheinen muss.

Dem Sinigrin ist demnach die Constitutionsformel



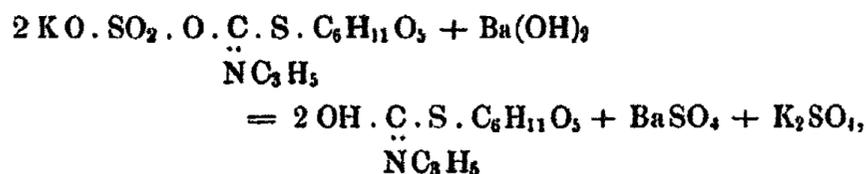
zuzuertheilen.

Zieht man nun in Betracht, dass der Schwefelsäurerest in der Form einer Aethersäure vorliegt, dass die Bildung einer derartigen Verbindung unter Austritt von Wasser erfolgt, dass ferner auch die Aetherificirung des Traubenzuckers durch Wasserabspaltung vor sich geht, so erhält man als hypothetische Grundsubstanz



die als eine Allyliminooxythiokohlensäure aufzufassen wäre. Diese besitzt keinen sauren Charakter mehr, da an Stelle des elektronegativen Sauerstoffes die elektropositive Allyliminogruppe eingetreten ist. Es kann daher die Bildung einer Aetherschwefelsäure nichts Auffallendes besitzen.

Das verschiedene Verhalten des Sinigrins gegen Baryumhydroxyd, je nachdem Sinigrin oder Baryumhydroxyd im Ueberschuss ist, wie es bereits von Will und Körner beobachtet wurde, spricht beredt für die angenommene Constitution. In beiden Fällen scheidet sich zwar Baryumsulfat ab, ausserdem aber wird, ist das Sinigrin im Ueberschuss, Senföl gebildet, im anderen Falle aber nicht. Die Reaction dürfte unter den erstgenannten Bedingungen nach der Gleichung verlaufen:



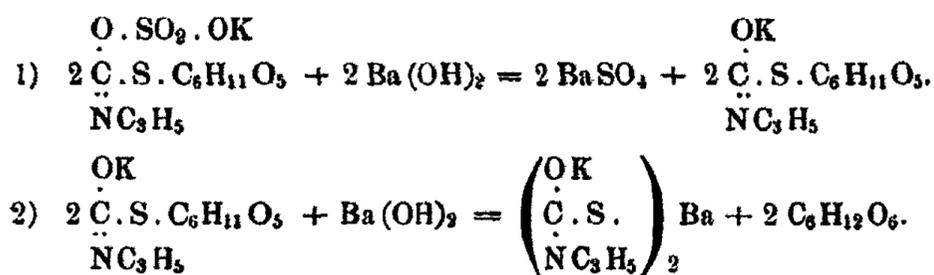
also in einer Verseifung der Aetherschwefelsäure bestehen. Die intermediär gebildete Verbindung ist aber wenig beständig und geht durch Hydrolyse unter Abspaltung von Zucker in  $\overset{\cdot\cdot}{O}H \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot SH$  über, welches als glykolartige Verbindung durch Wasserabspaltung zur Bildung von Senföl führt.

Im zweiten Fall hingegen tritt wahrscheinlich für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe Kalium ein. Auch findet eine theil-

<sup>1)</sup> Schmidt, Ann. d. Chem. 207, 157.

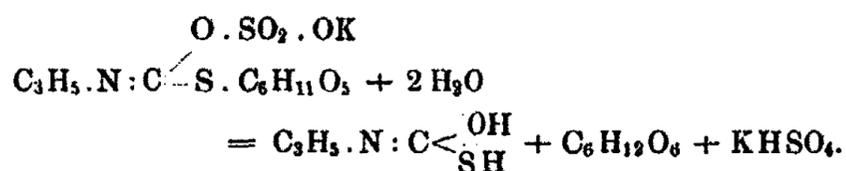
weise Abspaltung von Traubenzucker statt, für welchen Baryum ein treten mag, da einer derartigen Lösung das Baryum nicht völlig durch Kohlensäure entzogen werden kann.

Folgende Gleichungen mögen den Vorgang illustriren:



Zur Bestätigung der Constitution ist das Verhalten gegen Ammoniak untersucht worden; entsprach dieselbe der Annahme, so war es möglich, dass Ammoniak zu Allylguanidin führen konnte, oder aber, entsprechend der Bildung von Phenylthiourethan aus dem Oxäthylthiomethylester der Phenyliminothiokohlensäure, zu einem Abkömmling der Carbaminsäure. Das Ergebniss war eine nicht isolirbare organische Base von stark reducirenden Eigenschaften. Analoge Versuche mit dem weniger energisch wirkenden Anilin sollen noch ausgeführt werden.

Sollten diese Versuche auch nicht zu dem gewünschten Ziele führen, so kann doch nach obigen Ausführungen kein Zweifel darüber bestehen, dass die Abspaltung sowohl des Monokaliumsulfats als des Traubenzuckers unter dem Einfluss von Myrosin durch Hydrolyse stattfindet, dass also demgemäss zwei Moleküle Wasser in Wirkung treten:



Von diesen spaltet sich jedoch sofort ein Molekül wieder ab, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Kohlensäure und den Glykolen, welche die beiden Hydroxyle am selben Kohlenstoffatom besitzen, der Fall ist, wenn sie aus ihren Salzen resp. Estern und Aethern in Freiheit gesetzt werden. Hierdurch erklärt sich auch die Thatsache, dass bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge Myrosin aus dem Sinigrin freies Senföl nicht abscheidet.

Auch über die Art, wie das Radikal des Traubenzuckers an den Schwefel gebunden ist, sind Versuche angestellt worden. Einiges Licht konnte hierbei das Verhalten des Sinigrins gegen Phenylhydrazinacetat

liefern. War nicht das der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxyl ätherificirt, so konnte das Sinigrin ein Osazon liefern. Es wurde aber nur das des Traubenzuckers erhalten. Die grosse Reactionsfähigkeit dieses der Aldehydgruppe benachbarten Hydroxyls und die Abspaltung des Zuckers unter dem Einfluss des Reagenses lässt vermuthen, dass gerade dieses Hydroxyl bei der Esterbildung betheiligt ist.

#### 417. J. Gadamer: Ueber das Sinalbin.

[Mittheilung aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinalbin<sup>1)</sup> ist das Glucosid des weissen Senfsamens und kommt nur in diesem, nicht auch im schwarzen Senfsamen vor, gerade wie umgekehrt das Sinigrin nicht im weissen Senfsamen enthalten ist. Die bisherige Kenntniss über seine Zusammensetzung und Spaltung durch Myrosin und Metallsalze verdanken wir Will und Laubentheimer<sup>2)</sup>. Die von diesen Forschern ermittelte Formel  $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$  enthält ebenfalls wie das Sinigrin noch ein Molekül Krystallwasser, welches aber hier ohne jede Zersetzung bereits über Schwefelsäure durch achtwöchentliches Trocknen ausgetrieben werden kann. Das lufttrockene Glucosid besitzt nach zahlreichem Analysenmaterial die Zusammensetzung  $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 5H_2O$ ; von den fünf Molekülen Wasser werden vier mit Leichtigkeit abgegeben.

Eigenschaften: Feine, schwach gelbliche Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Lufttrocken besitzt es den Schmp.  $83-84^\circ$ , völlig wasserfrei  $138.5-140^\circ$ . Die wässrige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links;  $[\alpha]_D = -8^\circ 23'$ . Die Drehung ist, entsprechend dem Zuckergehalt, genau dieselbe wie die des Sinigrins, so dass sich also für beide dasselbe molekulare Drehungsvermögen berechnet, nämlich

für Sinalbin ( $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + H_2O$ ;  $M = 752$ ):  $[M] = -63.17^\circ$ ,

» Sinigrin ( $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$ ;  $M = 415$ ):  $[M] = -63.08^\circ$ .

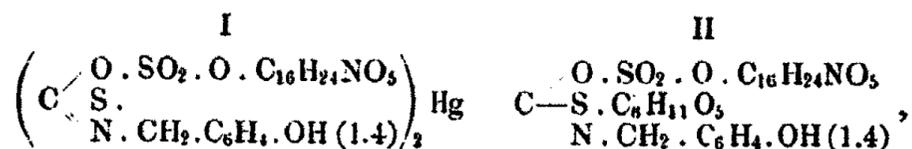
Das optische Verhalten spricht ebenso wie das chemische berechtigt für die beiden Glucosiden gemeinschaftliche Constitution.

Durch Myrosin wird das Sinalbin in Sinalbinsenföl, Traubenzucker und Sinapinbisulfat zerlegt, ebenfalls, wie beim Sinigrin, unter Mitwirkung von zwei Molekülen Wasser, von denen das eine sofort wieder abgespalten wird:  $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 2H_2O = C_7H_7O \cdot NCS + H_2O + C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{21}NO_5 \cdot HSO_4$ .

<sup>1)</sup> Ausführlicher Bericht ist im Arch. d. Pharm. 1897, 83—92 erschienen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chemie 199, 150 ff.

Durch Einwirkung von Quecksilberchlorid haben Will und Laubenheimer eine Quecksilberverbindung von nicht ganz constanter Zusammensetzung erhalten. Dieselbe wurde von mir durch Einwirkung von Quecksilberoxydsulfat und Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten. Sie besitzt die Zusammensetzung  $(C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg$ . Diese Verbindung entsteht durch Ersatz des Traubenzuckerradicals mittels Quecksilber, ist eine Oxydverbindung, und ihre Eigenschaften deuten mit Sicherheit darauf hin, dass sie sich von einer zwei-basischen Säure ableitet, deren eines Wasserstoffatom durch Sinapin, deren anderes durch  $\frac{Hg}{2}$  ersetzt ist. Diese Verbindung stützt weiterhin die beim Sinigrin bereits ausgesprochene Meinung, dass der Traubenzucker in diesen Glucosiden an Schwefel gebunden ist. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff wird Quecksilbersulfid ausgefällt, während die Säure, an Sinapin gebunden, zunächst im Wesentlichen unverändert bleibt. Chlorbaryum verursacht zunächst nur eine geringe Abscheidung der Schwefelsäure als Baryumsulfat, vollständig erst bei längerem Kochen. Demgemäss möchte ich dem Quecksilbersalz die Formel I, dem Sinalbin die Formel II zuerkennen,



zumal das Verhalten des Sinalbins gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd ganz dem des Sinigrins entspricht.

#### 418. J. Gadamer: Ueber das Sinapin.

[Mittheilung aus dem pharmazeut.-chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Das Sinapin<sup>1)</sup> ist von Will und Laubenheimer als Spaltungsproduct des Sinalbins in Form des Bisulfats erkannt worden. Nach von Babo und Hirschbrunn<sup>2)</sup> existirt diese Base als Rhodanid im weissen Senfsamen und zwar in zwei Modificationen, einer Eisen röthenden (also einem eigentlichen Rhodanid) und einer Eisen nicht röthenden. Beide Angaben sind irrig. Die Eisen röthende Modification kommt nicht als solche im weissen Senfsamen vor, sondern entsteht durch Zersetzung des Sinalbins und des Sinalbinsenfüls. Die

<sup>1)</sup> Ausführlicher Bericht: Archiv d. Pharm. 1897, 92—102.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 84, 10.

Eisen nicht röthende Modification aber ist nichts anderes als Sinalbin, welches in seinen Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit dem Sinapin-rhodanid besitzt, vor allem die charakteristische Reaction, nach dem Behandeln mit Alkalien Eisen zu röthen, giebt.

Hingegen enthält der schwarze Senfsamen Sinapin, und zwar geht dasselbe in die alkoholische Auskochung als Bisulfat, während Rhodanwasserstoff darin nicht nachzuweisen ist. Aus diesem Auszug wird das Sinapin als schwerlösliches Rhodanid durch Zusatz von überschüssigem Rhodankalium abgeschieden.

Das Sinapin ist, als ein Abkömmling des Cholins, eine quaternäre Base; es kommt derselben im freien Zustande die Formel  $C_{16}H_{26}NO_6$  zu, ohne dass es jedoch möglich wäre, die Base selbst zu isoliren, da dieselbe leicht in ihre Componenten, Cholin und Sinapinsäure, zerfällt. Die Salzbildung geht natürlich unter Austritt von Wasser vor sich. Dem Rhodanid kommt daher die Formel  $C_{17}H_{24}N_2SO_5$  oder  $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot SCN$  zu (und nicht wie von Babo und Hirschbrunn annehmen  $C_{17}H_{26}N_2SO_5$ ), womit die Analysenergebnisse gut übereinstimmen.

Das Rhodanid krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, welches es leicht über Schwefelsäure verliert, aber auch ebenso schnell wieder aufnimmt. Gelblich weisse Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in den erwärmten Lösungsmitteln. Schmelzpunkt:  $178^\circ$  lufttrocken,  $179^\circ$  wasserfrei.

Ausser dem Rhodanid wurden noch folgende Salze dargestellt und analysirt:

Das Sinapinbisulfat:  $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4 + 2H_2O$ , Schmp.  $126.5 - 127.5$   
resp.  $186 - 188^\circ$ .

Neutrales Sinapinsulfat:  $(C_{16}H_{24}NO_5)_2 \cdot SO_4 + 5H_2O$ , Schmp.  $193^\circ$   
wasserfrei.

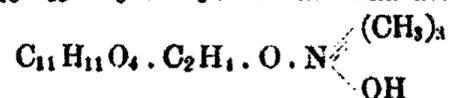
Sinapinbromid:  $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot Br + 3H_2O$ , Schmp.  $90 - 92^\circ$  resp.  
 $107 - 115^\circ$ .

Sinapinjodid (schwerlöslich):  $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot J + 3H_2O$ , Schmp.  $178 - 179^\circ$   
wasserfrei.

Sinapinnitrat:  $C_{16}H_{24}NO_5 \cdot NO_3 + 2H_2O$ .

Das Chlorid konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Gold- und Platin-Salze waren sehr unbeständig (eintretende Reduction) und konnten nicht analysirt werden.

Die Constitution des Sinapius ist durch von Babo und Hirschbrunn so weit aufgeklärt, dass es als Ester des Cholins mit der Sinapinsäure aufzufassen ist. Nach der Gleichung  $C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_3 = C_{16}H_{25}NO_6 + H_2O$  kommt ihm also die Formel



zu. Die um ein Molekül Wasser ärmere Formel  $C_{16}H_{23}NO_6$ , welche bisher dem Sinapin zugeschrieben wurde, ist durch nichts gerechtfertigt. Die Spaltung des Sinapins erfolgt langsam bereits dann, wenn man die freie Base aus ihren Salzen abscheidet, schneller und glatter durch Kochen mit Barytwasser, wobei sich basisch sinapinsaures Baryum als citronengelber Niederschlag abscheidet.

#### 419. J. Gadamer: Ueber Sinapinsäure.

[Mittheilung aus dem pharm.-chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 12. October.)

Nach den Untersuchungen v. Babo und Hirschbrunn's<sup>1)</sup>, die von Remsen und Coale<sup>2)</sup> fortgesetzt wurden, ist die Sinapinsäure, ein Spaltungsproduct des Sinapins, eine einbasische und zweiatomige Säure. Eine Kalischmelze lieferte Letzteren Pyrogallol, woraufhin die Säure von ihnen als Butylengallussäure angesprochen wurde, ohne dass dafür der sichere Nachweis geführt worden wäre.

Die Sinapinsäure besitzt die Zusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_5$ , schmilzt bei  $191-192^\circ$  und giebt mit Eisenchlorid eine schöne himbeerrothe Farbe.

Zur Bestätigung, dass die Säure einbasisch und zweiatomig sei, wurden der Aethylester und die Acetylsinapinsäure dargestellt.

Der Aethylester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $80-81^\circ$ , die ein Molekül Wasser enthalten. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_{11}H_{11}O_4 \cdot OC_2H_5 + H_2O$ .

Eine Acetylsinapinsäure ist bereits von Remsen und Coale dargestellt; jedoch ist von ihnen nicht der Eintritt von nur einer Acetylgruppe sicher bewiesen worden. Meine Acetylsinapinsäure schmilzt bei  $181-187^\circ$ , während Remsen und Coale  $281^\circ$  angegeben haben (vermuthlich ein Druckfehler). Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen wurde nach dem Verseifen mit Magnesiamilch durch Destillation der Essigsäure mit Wasserdämpfen ermittelt und ein Acetyl gefunden.

Die Sinapinsäure ist also einbasisch und zweiatomig.

#### Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

War die Sinapinsäure eine Butylengallussäure, so konnte sie durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in Gallussäure übergeführt werden. Jodwasserstoffsäure wirkt bereits unterhalb ihres Siedepunktes energisch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 84, 10 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 230.

ein, wie an dem sich entwickelnden chloroformartigen Geruch zu erkennen ist. Das Alkyljodid wurde durch Siedepunktbestimmungen ( $44.2^\circ$ ) und Analyse als Jodmethyl erkannt, während aus dem Rückstand eine gut charakterisirte Säure nicht erhalten wurde.

Eine quantitative Bestimmung ergab die Anwesenheit von zwei Methoxylgruppen. Die Sinapinsäure ist also sicher keine Butylen-gallussäure.

Nach den bisherigen Ermittlungen bleiben noch zwei Methin-gruppen unterzubringen; am naheliegendsten war, dass dieselben zusammen mit der Carboxylgruppe eine Seitenkette von der Structur  $\text{CH:CH}\cdot\text{COOH}$  bilden. Der Nachweis dieser Kette durch Aufhebung der doppelten Bindung mittels Brom oder Bromwasserstoff gelang nicht <sup>1)</sup>, wohl aber nach Ueberführung in den Methyläther durch Aboxydiren der Seitenkette.

#### Methylsinapinsäuremethylester.

Eine Lösung von einem Molekül Sinapinsäure in Methylalkohol wurde mit 2 Mol. Natriummethylat und überschüssigem Jodmethyl in der Druckflasche bis zum Verschwinden des Niederschlages von basischem sinapinsaurem Natrium erhitzt (8 Stunden). Das Reactions-product wurde zur Bindung unveränderter Sinapinsäure mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp.  $91-91.5^\circ$  und der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\cdot\text{CH}_3$ . Der Ester ist unzersetzt destillirbar.

#### Methylsinapinsäure.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali ist obiger Methylester leicht verseifbar. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisirt die Methylsinapinsäure in ansehnlichen Nadeln vom Schmp.  $123.5-124^\circ$  aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

#### Oxydation der Methylsinapinsäure.

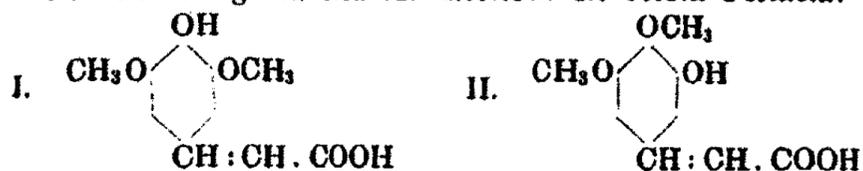
Die Methylsinapinsäure wurde in alkalischer Lösung bei  $60-65^\circ$  allmählich mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Erkalten der filtrirten, angesäuerten und eingeengten Lösung schieden sich lange, nadelförmige Krystalle aus, die sich durch Schmelzpunkt ( $167^\circ$ ), Elementaranalyse und Molekulargröße als Trimethylgallussäure erwiesen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

	Procente: C	56.60,	H	5.66.
Gef.	»	» 56.17,	»	» 5.63.
	Molekulargew. ber.	» 212	gef.	» 211.8.

<sup>1)</sup> Cfr. Will, diese Berichte 16, 2118.

Hierdurch ist für die Sinapinsäure die Seitenkette  $\text{CH:CH.COOH}$  bewiesen und es ergeben sich für dieselben die beiden Formeln:



Um zwischen beiden Formeln die Entscheidung zu treffen, boten sich verschiedene Wege. Durch G. Körner<sup>1)</sup> ist eine Dimethylgallussäure, die Syringasäure, bekannt, der wegen Ueberführung in Dioxychinondimethyläther, nachweislich die Formel I bezüglich der Stellung der Methoxygruppen zum Hydroxyl zukommt. Gelang es die Sinapinsäure in eine Dimethylgallussäure überzuführen, so musste Formel I der Constitution entsprechen, wenn die erhaltene Säure identisch mit Syringasäure war, im andern Falle die Formel II. Gelang die Ueberführung in eine Dimethylgallussäure nicht, so konnte das Verhalten gegen Chromsäure noch Aufschluss über die Constitution geben, wobei obiger Dioxychinondimethyläther (Formel I) oder nicht (Formel II) entstehen konnte. Beide Wege haben, wenn auch zum Theil auf Umwegen, zum Ziele geführt.

Die Versuche, die Sinapinsäure selbst direct zu einer Dimethylgallussäure zu oxydiren, schlugen stets fehl. Die Gegenwart des freien Hydroxyls verhindert einen glatten Verlauf der Reaction<sup>2)</sup>. Es musste daher zuvor das Wasserstoffatom desselben durch ein Radikal ersetzt werden, wobei sich Aethyl als ungeeignet erwies, da es sich nicht glatt einführen liess; hingegen bot der Ersatz desselben durch Acetyl keine Schwierigkeit. Daher wurde die Acetylsinapinsäure das Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche.

#### Oxydation der Acetylsinapinsäure.

Die in Wasser unlösliche Acetylsinapinsäure wurde mit Wasser fein verrieben und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach mit etwas mehr, als der berechneten Menge Kaliumpermanganat versetzt, der geringe Ueberschuss durch Alkoholzusatz unschädlich gemacht. Die erhaltene Säure glich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in ihrem Aeusseren ganz der von mir dargestellten Acetylsyringasäure, unterschied sich aber durch den etwas niedrigeren und wenig scharfen Schmelzpunkt von letzterer, was offenbar durch eine beigemeugte Verunreinigung bedingt war (Schmp. 167° und 181°). Die oxydirte Acetylsinapinsäure wurde daher durch Verseifen mit Barytwasser in Dimethylgallussäure übergeführt, deren hohe Krystallisationsfähigkeit eine leichte Reinigung erwarten liess.

<sup>1)</sup> Gaz. chim. ital. 18, 209–219.

<sup>2)</sup> Cfr. Tiemann, diese Berichte 8, 511.

## Dimethylgallussäure.

Der Schmelzpunkt der aus Sinapinsäure erhaltenen Dimethylgallussäure stimmte nach zweimaligem Umkrystallisiren genau mit dem der Syringasäure überein (Schmp. 202°), ebenso das Aeusserere (lange, biegsame, seidenglänzende Nadeln) und die Löslichkeitsverhältnisse. Elementaranalyse und Molekularbestimmung führten zur Formel  $C_9H_{10}O_6$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}O_6$ .

Procente: C 54.54, H 5.05.

Gef. „ „ 54.89, „ 5.13.

Mol.-Gew. Ber. 198. Gef. 197.7.

Die Identität beider Säuren wurde ferner nachgewiesen durch das Verhalten gegen Eisenchlorid — rothbraune Färbung; gegen alkoholische Zinkacetatlösung — weisser, äusserst feiner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Chlorammonium, löslich in Ammoniak; und gegen alkoholische Kupferacetatlösung — fein vertheilter rothbrauner Niederschlag, anscheinend eine Cuproverbindung, löslich in überschüssiger Essigsäure. Beide Salze waren zur Analyse nicht geeignet.

Die Methylester beider Säuren zeigten den Schmp. 83—84° und krytallisirten mit einem Mol. Wasser. Das neutrale Baryumsalz krytallisirt aus verdünnten Lösungen in der von Körner beschriebenen, Ferrocyankalium ähnlichen Form mit 3 Mol. Wasser, aus concentrirten in wasserfreien Krusten.

Der Sinapinsäure ist daher die Formel I zuzuerkennen.

## Oxydation der Sinapinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Bei der Parastellung des freien Hydroxyls zur Seitenkette stand zu erwarten, dass die Sinapinsäure, wie die Syringasäure und der Propylpyrogalloldimethyläther Hofmann's<sup>1)</sup>, durch Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure in Dioxychinondimethyläther übergehen würde. Bei Anwendung von conc. Salpetersäure wurde eine bei 132—133° schmelzende, nicht näher untersuchte Nitroverbindung erhalten. Hingegen bewirkten Kaliumdichromat und Schwefel- oder Essig-Säure leicht die Bildung obigen Chinons, das dem Reactionsproduct durch Ausschütteln mit Chloroformäther entzogen wurde. Das Chinon wurde aus Eisessig in dicken, goldgelben Prismen vom Schmp. 249° (Hofmann 250°) erhalten. Mit concentrirter Schwefelsäure gab es die von Hofmann beschriebene, schön carmoisinrothe Färbung. Durch schweflige Säure wurde es in das bei 158° schmel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 67 und 11, 332.

zende Hydrochinon übergeführt, dessen verdünnte wässrige Lösung beim Stehen an der Luft durch Oxydation wieder das Chinon ergab.

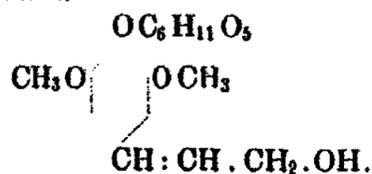
Die Elementaranalyse führte zu der Formel  $C_8H_8O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_8O_4$ .

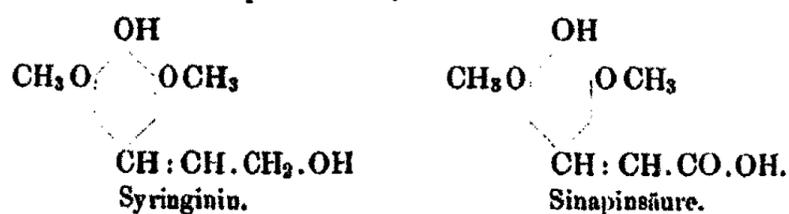
Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. \* \* 57.27, \* 4.88.

Zum Schluss sei auf die Beziehungen der Sinapinsäure zum Syringin hingewiesen. Das Syringin besitzt nach den Ermittlungen Körner's die Constitution



Demselben liegt also der Alkohol zu Grunde, dessen correspondirende Säure die Sinapinsäure ist;



Der ausführliche Bericht über die Sinapinsäure wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

#### 420. A. Hantzsch: Umlagerung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide.

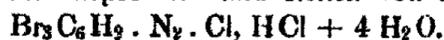
[Nach Versuchen der HHrn. A. Schleissing und M. Jäger.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die ersten Andeutungen dieser eigenthümlichen intramolekularen Atomwanderung lassen sich einer bereits vor vierzehn Jahren erschienenen Arbeit von Silberstein über die Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins<sup>1)</sup> entnehmen. Danach entsteht aus Tribrombenzoldiazoniumnitrat,  $C_6H_2Br_3.N_2.ONO_2$ , durch Kochen mit concentrirter Salzsäure neben anderen Producten Tribromdiazoniumchloriddibromid,  $C_6H_2Br_3.N_2.ClBr_2$ , dessen Bildung nur möglich ist, wenn aus einem Theil des Tribromsalzes das Brom aus dem Benzolkern getreten ist und sich an einen anderen Theil des Salzes angelagert hat.

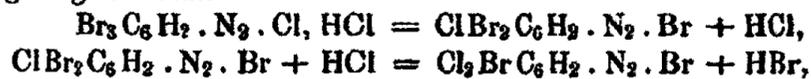
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 27, 98.

Der wirkliche directe Nachweis eines intramolekularen Platzwechsels zwischen Brom und Chlor ist bereits vor mehr als Jahresfrist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. A. Schleissing geliefert worden, und zwar gelegentlich der eingehenden Untersuchung der halogenreichen Diazoniumhaloide, die sich vielfach abweichend von dem gewöhnlichen Diazoniumchlorid verhalten — worüber später berichtet worden soll. Die Darstellung des einfachen Tribromdiazoniumchlorids,  $\text{Br}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ , wollte Schleissing ebensowenig als früher Silberstein gelingen; er erhielt aber auffallender Weise anfangs bei der Diazotirung des gewöhnlichen Tribromanilins bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Aether gelbe explosive Salze, die nur ionisierbares Brom enthielten, also Bromide und nicht Chloride waren, und die andererseits durch Zersetzung mit Alkohol, ausser Tribrombenzol, noch wechselnde Mengen niedriger schmelzender Chlorbrombenzole ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ ) ergaben, die also nur durch eine anscheinend freilich sehr unregelmässig verlaufende Verdrängung des im Benzolkern befindlichen Broms durch das aus der Salzsäure stammende Chlor entstanden sein konnten. Endlich gelang es, unter gewissen sehr subtilen Bedingungen allerdings nicht das neutrale Tribromdiazoniumchlorid zu isoliren, wohl aber dessen Salzsäureadditionsproduct darzustellen von der Formel:



An diesem Salze liess sich nun die indirect nachgewiesene Atomwanderung direct beobachten: denn das weisse, an sich nicht selbst-explosible Salz wurde sehr rasch gelb und sehr explosiv; es verwandelte sich hierbei in Gemische von Chlorbromdiazoniumbromiden; es fand also ein direct wahrnehmbarer Austausch von Bromatomen des Benzolkerns gegen die extraradicalen Chloratome statt. Aehnliche Beobachtungen wurden hierauf auch bei den Diazoniumchloriden aus 2,4-Dibromanilin und 2,6-Dibrom-*p*-toluidin gemacht; doch ging der Umtausch hier viel langsamer von Statten.

Die anscheinend leicht zu realisirende glatte Umlagerung eines Bromdiazoniumchlorids in ein einheitliches Chlordiazoniumbromid gelang anfangs nicht. Schleissing erhielt im Gegentheil trotz vieler Bemühungen stets nur Gemische von Chlorbrom-Diazoniumbromiden, da diese Salze durch Zersetzung mit Alkohol stets Gemische von Chlorbrombenzolen, häufig neben unverändertem Tribrombenzol, lieferten. Diese Erscheinung ist natürlich für das saure Tribromdiazoniumchlorid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HCl}$ , dadurch zu erklären, dass ausser dem an der Diazogruppe gebundenen Chlor noch das der angelagerten Salzsäure, also sämtliches ionisierbare Chlor an der Umlagerung theilnimmt:



wodurch also bereits Gemische zweier Salze entstehen. Da nun ausserdem die Atomwanderung leicht nur in alkoholischer Lösung erfolgt, Diazoniumsalze aber bekanntlich durch Alkohol auch leicht zersetzt werden, so ist es sehr wohl möglich, dass Theile des unveränderten Tribromchlorids oder auch des Dibromchlordiazoniumbromids bereits vor der Umlagerung zersetzt werden, wodurch sich die Schwierigkeit, reine Salze zu isoliren, bezw. der Umstand erklärt, dass durch Zersetzung der abgeschiedenen Bromide mit Alkohol anfangs stets wechselnde und bisweilen kaum trennbare Gemische von Chlorbrombenzolen neben Tribrombenzol entstanden. Auch gelang es anfangs durchaus nicht, die Bromatome des Benzolkernes, trotz überschüssiger Salzsäure, vollständig durch Chlor zu ersetzen, also z. B. aus Tribromdiazoniumchlorid Trichlorbenzol zu erhalten, wohl weil, wie später nachgewiesen wurde, die Umlagerungsgeschwindigkeit dieser Reaction in dem Maasse abnimmt, als bereits im Benzolkern Chlor an Stelle von Brom eingetreten ist.

In Weiterführung der Arbeit des Hrn. Schleissing ist es jedoch Hrn. M. Jaeger gelungen, die einzelnen Zwischenphasen der Atomwanderung, also die Chlorbrombenzolsalze und sogar die völlig chlorirten Salze aus verschiedenen mehrfach bromirten Diazoniumsalzen zu isoliren, also den Platzwechsel zwischen ionisirbarem Chlor und dem nicht ionisirbaren Brom des Benzolkerns Schritt für Schritt bis zu Ende zu verfolgen; ferner durch Vergleich des Verhaltens verschiedener Bromdiazoniumchloride die genaueren Bedingungen dieser Reaction und namentlich den Einfluss der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf ihre Ersetzbarkeit durch Chlor festzustellen. Hiernach gilt Folgendes:

Die Umlagerung von Brom-Diazoniumchloriden in Chlor-Diazoniumbromide lässt sich, wenn sie überhaupt eintritt, an den festen Salzen in allen Fällen ebenso wie bei dem zuerst entdeckten und oben beschriebenen Beispiele des Tribromdiazoniumchlorids dadurch direct wahrnehmen, dass alle halogenisirten Diazoniumchloride farblos und an sich nicht oder kaum selbstexplosiv, die entsprechenden Diazoniumbromide dagegen stets gelb und in hohem Grade explosiv sind. Uebergang eines farblosen, nicht explosiven Salzes in ein gelbes, explosives Salz bedeutet also stets Uebergang eines Bromdiazoniumchlorids in ein Chlordiazoniumbromid.

Der Einfluss der äusseren Bedingungen (Temperatur und Lösungsmittel) auf die Atomwanderung ist, wie zu erwarten, sehr bedeutend. Obgleich bekanntlich mit steigender Temperatur die Reactionsgeschwindigkeit stets wächst, so ist es doch in vorliegendem Falle besonders auffallend, wie geringe Temperaturerhöhungen genügen, um die Umlagerung fast momentan herbeizuführen, und natürlich auch umgekehrt, wie geringe Temperaturerniedrigungen sie zu

verhindern vermögen. So tritt beim Tribromdiazoniumchlorid selbst in ätherischer Suspension bei ca.  $+ 8^{\circ}$  das Chlor sehr rasch an die Stelle des Broms in den Benzolkern, was man an dem Gelbwerden erkennt, während bei  $+ 5^{\circ}$  das weisse Salz in der Aetherflüssigkeit ungefähr 3 Stunden intact erhalten werden kann. So wird auch in alkoholischer Lösung, in der die Umlagerung bei mittlerer Temperatur fast momentan eintritt, dieselbe unter  $0^{\circ}$  fast zum Stillstand gebracht.

Eine Temperaturerhöhung könnte danach zur Beschleunigung einer glatten und vollständigen Umlagerung dienlich erscheinen, wenn dadurch nicht auch andererseits die totale Zersetzung der Diazoniumsalze in Stickstoff, Aldehyd und Halogenbenzol befördert würde, die unter Umständen die Atomwanderung überwuchern kann. Daher ist der glatte und totale Austausch zwischen Chlor und Brom bei jedem Salze an gewisse, ziemlich enge Temperaturgrenzen gebunden.

Bei den festen, trocknen Salzen geht die Wanderung meist ziemlich langsam von Statten, sie fällt zudem meistens mit einer beginnenden Zersetzung des Salzes zusammen, die sich durch den Verlust völliger Wasserlöslichkeit zu erkennen giebt, während die Atomwanderung sich, wie oben bemerkt, durch die Gelbfärbung der vorher weissen Salze bemerkbar macht. Nur das bromreichste Salz, das farblose, nicht explosive saure Tribromdiazoniumchlorid  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$  lagert sich auch in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur fast ohne gleichzeitige Zersetzung in ein Gemisch gelber, sehr explosiver Bromide um, und zwar so rasch, dass es mit Gefahr verbunden ist, das Salz länger als eine halbe Stunde im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren.

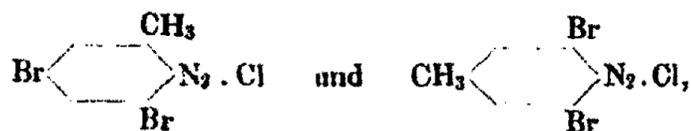
In wässriger Lösung findet die Umlagerung noch langsamer statt, als in festem Zustande; nur das veränderlichste Tribromchlorid lässt eine langsame Isomerisation wahrnehmen, indem die Menge der Chlorionen allmählich zurückgeht und an ihrer Stelle Bromionen erscheinen. Auch hier wirkt höhere Temperatur stark beschleunigend. Aber im Gegensatz hierzu schreitet die Umlagerung in alkoholischer Lösung, wie bereits bemerkt wurde, sehr rasch fort, so dass aus den meisten umlagerungsfähigen Bromchloriden schon durch Lösen in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und sofortigen Zusatz von Aether grosse Mengen von Bromiden ausgefällt werden. Eisessig scheint als Beschleunigungsmedium eine Zwischenstellung zwischen Wasser und Alkohol einzunehmen; doch wurden eingehende Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Nicht unerhebliche Unterschiede in der Beständigkeit zeigen sich zwischen neutralen und sauren Lösungen der Brom-Diazoniumchloride. Stets vollzieht sich die Wanderung in saurer Lösung rascher, als in neutraler. Dasselbe gilt sogar für die festen Salze: denn das saure Salz des Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorids wird bedeutend

rascher in das gelbe Bromid verwandelt, als das neutrale Salz. Ueberhaupt wirkt jeder Ueberschuss von Salzsäure beschleunigend auf die Umlagerung, aber wohlvermerkt nicht katalytisch passiv, sondern in so fern activ, als das gesammte ionisirbare Chlor an der Wanderung theilnimmt und schliesslich in stark salzsaurer, alkoholischer Lösung das Brom des Kerns total verdrängt.

Der Einfluss der Constitution, d. i. der Zahl und Stellung der Bromatome im Benzolkern auf die Atomwanderung ist sehr charakteristisch. Wie bereits Schleissing durch vergleichende Versuche mit 2.4.6-Tribrombenzol-, 2.4-Dibrombenzol- und 2.6-Dibromtoluol-Diazoniumchlorid fand, wird mit zunehmender Zahl der Bromatome die Atomwanderung beschleunigt. In Vervollständigung dieser Erscheinung wurde ferner festgestellt, dass bei dem *p*-Bromdiazoniumchlorid die Atomverschiebung überhaupt nicht eintritt, während sie bei dem 2.4-Dibromdiazoniumchlorid und den 2.4- und 2.6-Dibromtoluoldiazoniumchloriden wenigstens in alkoholischer Lösung ziemlich leicht, immerhin aber kaum in festem Zustand vor sich geht. Dass sie endlich bei dem noch halogenreicheren 2.4.6-Tribromdiazoniumchlorid unter gewöhnlichen Bedingungen schon von selbst eintritt, wurde bereits mehrfach erwähnt. Also es findet bei Anwesenheit von nur einem Atom Brom keine, von 2 Bromatomen langsame und von 3 Bromatomen rasche Wanderung statt; mit der Zahl der Bromatome des Benzolkerns steigt also die Umlagerungstendenz sehr stark.

Dies gilt jedoch, wohlvermerkt, nur für die in Ortho- und Para-Stellung zur Diazoniumgruppe befindlichen Bromatome. Denn noch bedeutender, als die Zahl ist die Stellung der Bromatome von Einfluss. Die in Ortho- und Para-Stellung zum Diazonium befindlichen Bromatome werden also ausgetauscht; und zwar ohne dass sich ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen beiden Stellungen feststellen liess; immerhin scheint es, da von den zwei stellungsisomeren Dibromtoluoldiazoniumchloriden



das letztere etwas rascher umgelagert wird, als ob die Ortho-Stellung dem Austausch etwas leichter zugänglich sei.

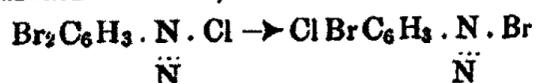
Sicher aber ist die Meta-Stellung der Atomwanderung ganz ungünstig; denn im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dibromsalzen mit besetzter Ortho- und Para-Stellung bleibt das isomere 3.5-Dibromdiazoniumchlorid, mit zwei in Meta-Stellung befindlichen Bromatomen, auch unter den der Atomwanderung günstigsten Bedingungen intact. Wieder zeigt sich also hier in neuer Form der allbekannte Gegensatz

zwischen Ortho- und Para-Derivaten einerseits und Meta-Derivaten andererseits. Wieder sind die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Atome reactionsfähig, die in Meta-Stellung befindlichen reactionslos; *o*- und *p*-Bromatome wandern aus und Chloratome treten an ihre Stelle, *m*-Bromatome dagegen verharren unbeweglich an ihrem Platze.

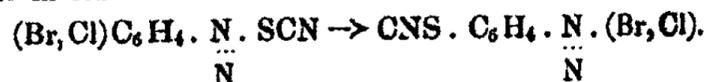
Der Verlauf der Atomwanderung ist in seinen einzelnen Phasen am einfachsten bei neutralen Dibromdiazoniumchloriden zu verfolgen. Hier gelang es bisweilen ohne Schwierigkeit, durch Austausch nur eines Bromatoms gegen ein einziges Chloratom, die primären Chlorbromdiazoniumbromide zu isoliren. Complicirter lagen die Verhältnisse bei den salzsauren Chloriden, weil sich hier, wie oben erwähnt, das gesammte ionisirbare Chlor an der Atomwanderung theiligt, und schwierig trennbare Gemische chlorärmerer und chlorreicherer Diazoniumbromide erzeugt. Dies führt natürlich bei dem salzsauren Tribromchlorid zu den grössten Complicationen, so dass hier nur bisweilen einheitliche Zwischenproducte isolirt werden konnten, und man sich meist auf deren indirecten Nachweis: Ueberführung in die zugehörigen Halogenbenzole durch verdünnten Alkohol beschränken musste. Selbst die totale Verdrängung des im Kern gebundenen Broms durch Chlor (Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf die Salze in alkoholischer Lösung) ist deshalb schwierig zu realisiren, weil die Geschwindigkeit der Wanderung mit der Zahl der bereits eingewanderten Chloratome abnimmt und durch die längere Reaktionsdauer auch die nur partiell umgelagerten Salze leicht in Halogenbenzole übergehen. Indess konnten doch aus den mehrfach bromirten Diazoniumsalzen wenigstens die zugehörigen mehrfach chlorirten Benzole gewonnen werden.

Allgemeine Bemerkungen über die intramolekulare Atomwanderung bei Diazoniumsalzen.

Die hier besprochene Verwandlung bromirter Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide, z. B.



erinnert in jeder Weise an die von Hantzsch und Hirsch<sup>1)</sup> vor Kurzem entdeckte Verwandlung chlorirter bzw. bromirter Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bzw. Bromide, z. B.



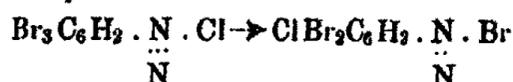
Beide Reactionen verlaufen unter gleichen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur; am leichtesten in alkoholischer Lösung,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 947.

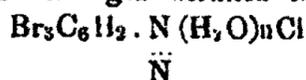
am schwersten in wässriger Lösung; beide werden durch überschüssige Säure beschleunigt, bei beiden wandern, wie Dr. Hirsch demnächst veröffentlichen wird, nur die in Ortho- und Para-Stellung befindlichen Halogenatome aus, die der Meta-Stellung bleiben unbeweglich. Zwischen beiden ist nur ein einziger, erheblicher, gradueller Unterschied vorhanden: da schon Monobrom- und Monochlor-Diazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride bzw. Bromide umgelagert werden, Monobromdiazoniumchloride aber nicht verändert werden, so zeigt sich daraus, dass das Rhodan eine noch grössere Neigung hat, an Stelle des Broms in den Benzolkern einzuwandern. Dem entsprechend vermag das Rhodan nicht nur das Brom, sondern auch das Chlor, das zufolge der vorliegenden Untersuchung statt des Broms in den Kern tritt, daraus zu verdrängen.

Diese Atomwanderungen, die hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Eintritts wohl ohne Gleichen dastehen, unterscheiden sich ferner von den länger bekannten Wanderungen der erst in die Seitenkette eingetretenen negativen Gruppen in den Benzolkern (vergl. z. B.  $C_6H_5 \cdot NCl \cdot NO_2 \rightarrow Cl(NO_2)C_6H_5 \cdot NH_2$ ) dadurch, dass in vorliegendem Falle gleichzeitig mit dem Einwandern negativer Complexe (Cl, SCN) andere, aber ebenfalls negative Atome (Cl, Br) aus dem Kern heraus und an den Diazoniumstickstoff treten.

Aus dem Umstande, dass die hier besprochene Wanderung in alkoholischer Lösung am raschesten, in wässriger Lösung am langsamsten und bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung anscheinend gar nicht mehr stattfindet, dass also die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dissociation abnimmt, ergibt sich, dass zwar die ionisierbaren, nicht aber die ionisiernten Chloratome wandern. Es erfolgt also beispielsweise die Reaction:



höchst wahrscheinlich innerhalb des undissociierten Salz-moleküls; denn sie wird in dem Maasse verlangsamt, als in Folge zunehmender Dissociation das ionisierbare Halogen wirklich ionisirt und gemäss der Formel:



als Anion vom Kation durch das dazwischen geschobene Wasser abgedrängt wird. So vollzieht sie sich deshalb auch in der stark dissociierten wässrigen Lösung langsam, aber in der nach Versuchen von W. C. Davidson wenig dissociierten alkoholischen Lösung sehr rasch.

Dass die an das Diazonium gebundenen Haloide, entsprechend ihrer Ionisierbarkeit, auch bei dieser Wanderung leicht beweglich sind, kann nicht überraschen; wohl aber erscheint in höchstem Grade auf-

fallend die leichte Beweglichkeit des im Kern befindlichen Broms, da sie dem bekannten Satze von der Indifferenz der im Benzolkern enthaltenen Halogenatome zu widersprechen scheint. Doch kommt hier wohl der Unterschied in Betracht, dass das Halogen der Halogenbenzole sich bei den gewöhnlichen Reactionen gegenüber einem zweiten Stoff (NaOH, AgNO<sub>3</sub>), also nur bei bimolekularen Reactionen indifferent verhält, dass aber die vorliegende Atomumlagerung monomolekular ist und daher, wohl durch eine viel nähere Berührung der auszutauschenden Gruppen, den Austausch begünstigen dürfte.

Nicht recht ersichtlich ist aber der wirkliche Grund, weshalb sich die Bromdiazoniumchloride in die Chlordiazoniumbromide umzulagern streben, zumal bei dieser Umlagerung weniger explosive Salze in explosiblere, also an sich weniger beständige Salze übergehen.

Hervorzuheben ist aber, dass diese leichte Atomwanderung in allen Fällen nur für Phenyl-Diazoniumsalze und nicht für die entsprechenden Phenyl-Ammoniumsalze, also z. B. wohl für das Salz des Tribromdiazoniums, nicht aber für das salzsaure Tribromanilin gilt <sup>1)</sup>.

Andererseits scheint sie aber auch gerade nur für Diazoniumsalze und nicht für echte Diazoverbindungen (Syn- oder Antikörper) charakteristisch zu sein; denn sie vollzieht sich gerade in sauren Lösungen, in denen der Diazoniumtypus intakt bleibt, und ist bei keinem der zahlreich untersuchten halogenisirten Syn-Diazocyanide beobachtet worden. Vielleicht ist also die intramolekulare Atomwanderung ebenso charakteristisch für den Diazoniumtypus, wie der intramolekulare Zerfall für den Syndiazotypus.

#### Experimentelles.

Die Darstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden Bromdiazoniumchloride ist im Wesentlichen bereits in meiner Publication »über saure Diazoniumchloride« <sup>2)</sup> gegeben worden, woselbst auch das

<sup>1)</sup> Wie Wegscheider soeben publicirt hat (Wien. Monatsh. f. Chemie, Juni 1897) wird *s*-Tribromanilin allerdings durch concentrirte Salzsäure bei 200° zum Theil in *s*-Trichloranilin verwandelt. Diese Reaction ist indess, abgesehen davon, dass sie erst bei sehr hoher Temperatur stattfindet, der Umlagerung von Tribromdiazoniumsalz in Trichlordiazoniumsalz deshalb nicht vergleichbar, weil sie im Gegensatz zu letzterer auch umgekehrt verläuft, da auch Trichloranilin durch überschüssige Bromwasserstoffsäure in Tribromanilin verwandelt wird, es sich also hier um eine reciproke Massenwirkung handelt.

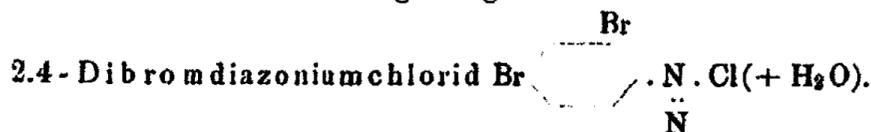
<sup>2)</sup> Diese Berichte 3<sup>n</sup>, 1153.

einfach saure Tribrombenzoldiazoniumchlorid  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , sowie das einfach saure Dibrom-*p*-Toluoldiazoniumchlorid  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ ,  $\text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$  nebst dem zugehörigen neutralen Salze beschrieben worden sind. Nur mag nochmals vor den halogenisirten Diazoniumbromiden und namentlich vor dem Tribrombromid  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$  gewarnt werden, da diese Salze in reinem und trockenem Zustand entgegen der Angabe Silberstein's zu den gefährlichsten zu handhabenden Stoffen gehören, und meist schon bei leisester Berührung ähnlich wie Chlorstickstoff explodieren<sup>1)</sup>.

Auf Atomwanderung untersucht wurden ausser dem Diazoniumchlorid aus 2.4.6-Tribromanilin noch die Chloride aus den dibromirten Basen 2.4-Dibromanilin, 2.4-Dibrom-*o*-toluidin und 2.6-Dibrom-*p*-toluidin, sowie, wenngleich erfolglos, die Chloride des diazotirten 3.5-Dibromanilins und des 4-Monobromanilins.

Um mit den bromärmsten Salzen zu beginnen, ist der Vollständigkeit halber hervorzuheben, dass im *p*-Bromdiazoniumchlorid  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$  auch unter den zur Umlagerung günstigsten Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Salzes, niemals das Brom des Kerns gegen Chlor ausgetauscht werden konnte.

#### Diazoniumhaloide aus 2.4-Dibromanilin und deren Umlagerung.



Dieses bisher noch nicht beschriebene Salz wird aus 2.4-Dibromanilin nach der mehrfach angegebenen Methode durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische oder ätherische Lösung und Diazotieren mit Amylnitrit bei etwa  $+5^\circ$  in schönen farblosen Nadeln, und zwar zunächst krystallwasserhaltig, erhalten. Das Salz reagirte nach viertelstündigem Stehen über Kali neutral und entsprach dann der Formel  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Analys: Ber. Procente: Cl 11.21.

Gef. » » 11.19, 11.21, 11.39.

Im Exsiccator hielt es sich bei gewöhnlicher Temperatur fast drei Tage, ohne umgelagert zu werden; nur war es hierbei in das wasserfreie Salz übergegangen, welches übrigens auch durch Lösen in absolutem Alkohol und Füllen mit Aether entsteht.

<sup>1)</sup> Wie unberechenbar manche Diazoverbindungen sind, dafür liefert sogar das gewöhnliche Diazoniumchlorid ein schlagendes Beispiel. Dieses viele hundert Male dargestellte und bisher harmlose Salz explodirte ein einziges Mal anscheinend spontan unter heftigster Detonation.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.  
 Gef. » » 11.83, 11.76.

Auch das wasserfreie Salz hielt sich noch weitere drei Tage rein weiss. Als sich alsdann die Umlagerung durch schwache Gelbfärbung anzeigte, war es gleichzeitig auch schon etwas zersetzt, d. i. nicht mehr klar in Wasser löslich.

Auch in wässriger Lösung tritt der Austausch der Halogene kaum merklich ein; denn das nach einstündigem Stehen gefällte Halogensilber (0.4534 g) verlor durch Glühen im Chlorstrom nur 0.0006 g, bestand also aus 99.5 g AgCl und 0.5 g AgBr. Wohl aber lagert sich das Salz in alkoholischer Lösung ziemlich leicht um; das nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Lösung gefällte Halogensilber enthielt nur noch rund 40 pCt. AgCl, dafür aber bereits fast 60 pCt. AgBr.

Als erstes Umlagerungsproduct erhält man das gelbe

2.4-Chlorbrom-Diazoniumbromid,  $\text{ClBrC}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ ,

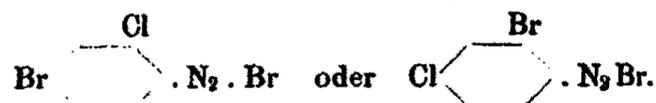
aus dem isomeren farblosen Dibromchlorid glatt folgendermassen: Man lässt die alkoholische Lösung des letzteren Salzes reichlich zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt aber zweckmässig des Nachts etwas ab, um einer eventuellen Stickstoffentwicklung vorzubeugen, und fällt dann mit absolutem Aether. Das Chlorbrombromid fällt hierbei als gelbes, in Alkohol schwer lösliches krystallinisches Pulver nieder, während etwa unverändertes Dibromchlorid als viel leichter löslich in der Mutterlauge zurückbleibt.

Analyse: Ber. Procente: ionisirbares Brom 26.77.  
 Gef. » » » 26.63, 26.71.

Dieses wie stets durch Titration nach Volhard bestimmte ionisirbare Halogen bestand zufolge des Glühens einer Probe im Chlorstrom auch wirklich fast nur aus Brom, denn es wurde so gefunden:

in 100 pCt. Halogensilber: AgBr 99.5 pCt., AgCl 0.5 pCt.

Für dieses Chlorbrombromid sind, seine Einheitlichkeit vorausgesetzt, je nachdem das Cl in die Ortho- oder in die Para-Stellung eingewandert ist, zwei Strukturformeln möglich:



Leider lässt sich diese nicht uninteressante Frage deshalb nicht einfach lösen, weil keines der beiden isomeren, durch Kupferbromür zu erwartenden Dibromchlorbenzole bekannt ist.

2.4-Dichlordiazoniumbromid,  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$

entsteht als Endproduct des Halogenaustausches aus dem Dibromchlorid, wenn man dessen alkoholische Lösung mit Salzsäuregas

sättigt und nach mehrstündigem Stehen mit absolutem Aether fällt. Gelbes, in Alkohol etwas leichter als das Bromchlorbromid lösliches, mikrokristallinisches Pulver.

Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Brom 31.49.

Gef. » » » 31.70, 31.53, 31.40.

#### Diazoniumhaloide aus 2,4-Dibrom-*o*-toluidin und deren Umlagerung.

Dibrom-*o*-toluidin, aus *o*-Toluidin durch Zufügen von 4 At. Brom in Eisessiglösung vom Schmp. 47° erhalten, lieferte durch Diazotirung in alkoholischer Lösung bei etwa 0° mit Amylnitrit bei Anwesenheit überschüssigen Chlorwasserstoffs das durch Aether fällbare



und zwar zunächst als drittelsaures Salz 3(Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>.Cl) + HCl. Farblose, leicht lösliche Nadeln von stark saurer Reaction.

Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Chlor 14.57.

Gef. » » » 14.49, 14.38.

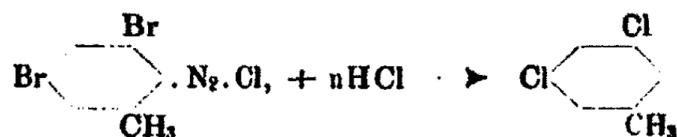
Durch mehrmaliges Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether entstand das neutrale Salz Br<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>.Cl, welches sich einfacher auch direct durch Diazotirung des aus ätherischer Lösung der Base durch Salzsäuregas gefällten und abfiltrirten Chlorhydrates, also bei Ausschluss überschüssiger Salzsäure, erhalten lässt.

Analyse: Ber. Procente: Ionisirbares Chlor 11.36.

Gef. » » » 11.45, 11.35.

Die Umlagerung des Toluolsalzes im festen Zustande scheint etwas schneller, als beim entsprechenden Dibrombenzolsalz, aber ebenfalls nur unter gleichzeitiger Zersetzung zu verlaufen, da die nach etwa zwei Tagen gelb gewordene Krystallmasse sich nur unter Trübung in Wasser löste. Die ebenfalls etwas beschleunigte Umlagerung in alkoholischer Lösung, die also nur durch das in Orthostellung eingeführte Methyl bedingt sein kann, führte bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure in der beim Dibrombenzoldiazoniumchlorid beschriebenen Weise zum gelben Chlorbromtoluoldiazoniumchlorid, ClBrC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>.Br, das jedoch noch erhebliche Mengen von Chlorid enthielt, da das ausgefällte Halogensilber in einer Probe ausser 92.8 pCt. AgBr noch 7.2 pCt. AgCl enthielt. Auch das bei Anwesenheit von Salzsäuregas als Endproduct erhaltene Dichlortoluoldiazoniumbromid, Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>.Br, konnte bei verschiedenen Versuchen nicht völlig rein erhalten werden. Man begnügte sich deshalb mit dem indirecten Nachweise, dass auch hier das Brom völlig

durch Chlor verdrängt wird: durch Zersetzen der nach mehrtägigem Stehen in alkoholischer Chlorwasserstofflösung gefällten gelben Salze mit Alkohol und Uebertreiben mit Wasserdampf entstand, allerdings neben anderen, höher schmelzenden Chlorbromtoluolen, auch symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp.  $26.5^{\circ}$  (angegeben  $26^{\circ}$ ): Letzteres kann aber in guter Ausbeute und ganz rein einfacher direct aus dem Dibromtoluoldiazoniumchlorid, unter Umgehung der intermediär gebildeten Salze, folgendermassen erhalten werden: Man leitet etwa 3 Stunden Chlorwasserstoff unter Kühlung in die alkoholische Lösung des Dibromsalzes, erwärmt bis schliesslich zum Sieden, fällt mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Alkohol um, wobei geringe Mengen des etwas schwerer löslichen Chlorbromtoluols entfernt werden. Alsdann schmolz das Dichlortoluol scharf bei  $26^{\circ}$ . Hiermit ist also die totale Verdrängung des Broms beim Dibrom-*o*-toluoldiazoniumchlorid durch Chlor nachgewiesen:



#### Diazoniumhaloide aus 2,6-Dibrom-*p*-toluidin und deren Umlagerung.

Dibrom-*p*-toluoldiazoniumchlorid ist als einfach saures, drittelsaures und neutrales Salz bereits beschrieben worden<sup>1)</sup>. Nachgetragen sei nur die Analyse des am einfachsten aus reinem salzsauren Dibrom-*p*-toluidin erhaltenen neutralen Salzes:

Analyse: Ber. für  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ .

Procente: Cl 11.36.

Gef. " " 11.31, 11.42, 11.49.

Das 2,6-Dibrom-*p*-toluolsalz lagert sich entschieden unter allen Bedingungen rascher um, als das isomere 2,4-Dibrom-*o*-toluol- und das 2,4-Dibrombenzol-Salz. Denn während letztere beiden sich im festen Zustande nur nach Tagen oberflächlich und unter partieller Zersetzung in Bromide umwandeln, färbt sich das farblose 2,6-Dibrom-*p*-diazotoluolsalz im Exsiccator schon nach einigen Stunden schwach und alsdann immer intensiver gelb, bleibt aber immer noch klar in Wasser löslich; es wird also ohne Zersetzung partiell in ein Bromid verwandelt. Auch in den wässrigen Lösungen treten ziemlich rasch Bromionen auf, und zwar beim sauren Salz entschieden noch rascher, als beim neutralen Salz. So enthielt z. B. das aus der wässrigen Lösung des neutralen Salzes nach sechsständigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Halogensilber 2.5 pCt. Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1157.

silber, während fast dieselbe Menge Bromsilber (2.8 pCt. des gesamten Halogensilbers) aus der Lösung des einfach sauren Salzes schon nach einer Stunde gefällt wurde. Aehnliche Unterschiede treten auch in alkoholischer Lösung hervor, worüber jedoch genau vergleichende Versuche nicht angestellt, sondern vor allem nur die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der wässrigen Lösung constatirt wurde. So wurde z. B. aus der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes schon nach einer Stunde ein Halogensilber, welches zu 73.4 pCt. aus AgBr bestand, aus der des sauren Salzes unter annähernd gleichen Bedingungen ein solches mit 76.7 pCt. AgBr gefällt.

Die Versuche zur Isolirung der durch Atomwanderung erzeugten Diazoniumbromide wurden deshalb abgebrochen, weil die aus alkoholischer Lösung ausgefallten braunen Salze sich auffallender Weise auch nach gründlichem Auswaschen mit organischen Flüssigkeiten fast niemals klar in Wasser lösten und auch durch Zersetzung mit warmem Alkohol nicht einheitliche Halogenbenzole lieferten. Doch liess sich auch hier der Nachweis liefern, dass die beiden Orthobromatome vollständig durch Chlor ersetzt werden können, wenn man von der Isolirung der intermediär gebildeten Salze absieht, und man das gebildete 2.6-Dichlortoluoldiazoniumbromid auch hier durch Ueberführung in Dichlortoluol nachweist. Man leitet zu diesem Zwecke in die alkoholische Lösung des Dibromtoluoldiazoniumchlorids erst bei 0° etwa 3 Stunden lang Salzsäure ein, lässt noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und erwärmt schliesslich sehr langsam am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der Stickstoffentwicklung. Alsdann erhält man durch Fällung mit Wasser sofort reines symmetrisches Dichlortoluol vom Schmp. 26° in Form weisser Nadeln.

Durch dieselbe Behandlung des sauren Chlorids in rein alkoholischer Lösung, also bei Ausschluss überschüssiger Salzsäure, entsteht neben etwas Dichlortoluol vom Schmp. 26° ein sehr ähnliches, etwas höher schmelzendes und etwas schwerer lösliches Product vom

Schmp. 32 — 34°, vermuthlich Chlorbromtoluol  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{Br})$ , als

Zersetzungsproduct des primär zu erwartenden Chlorbromdiazoniumbromids.

Physikalische Modificationen der 2.6-Dihalogen-*p*-toluoldiazoniumbromide. Das oben flüchtig erwähnte, primäre Umlagerungsproduct des Dibromtoluolchlorids, d. i. das Chlorbromtoluoldiazoniumbromid  $\text{ClBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ , vor allem aber das viel leichter zugängliche Dibromtoluoldiazoniumbromid  $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$  tritt in zwei Modificationen auf, die sich bei anscheinender

Gleichheit aller übrigen Eigenschaften nur durch ihre Farbe unterscheiden. Es existirt je ein gelbes und ein braunes Salz.

Das Dibromtoluoldiazoniumbromid, in üblicher Weise durch Diazotiren von Dibrom-*p*-toluidin mit Bromwasserstoff erhalten, fällt, wie sich durch oft wiederholte Versuche bestätigte, aus der alkoholischen Diazotirungsflüssigkeit durch sofortigen Zusatz von Aether stets in gelben Kryställchen, während das braune Salz meist erst nach längerem Stehen der Lösung in Eis durch Aether ausgeschieden wird. Beide Salze lösen sich, frisch bereitet, völlig klar und farblos in Wasser, reagiren beide völlig neutral und besitzen die Zusammensetzung des neutralen Bromids:

- 1) Gelbes Salz, ionisirbares Brom, Ber. Procente: 22.40, Gef. 22.27, 22.03.
- 2) Braunes Salz, " " " " " " 22.13, 22.08.

Der minimale Fehlbetrag von Brom bei beiden Salzen ist auf Spuren adhärirender Feuchtigkeit zurückzuführen, die deshalb unvermeidlich waren, weil beide Bromide sich in völlig trockenem Zustand sehr leicht zersetzen.

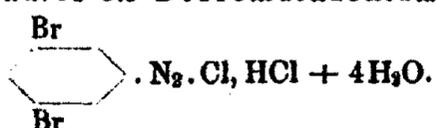
Beide Salze bilden rhomboëderähnliche Kryställchen und sind völlig trocken sehr explosiv; in Capillarröhrchen erhitzt ersetzen sich beide bei 97—98° unter scharfem Knall. Durch Erwärmen mit Alkohol geben beide 3.5-Dibromtoluol vom Schmp. 39°, beim Stehen im Exsiccator 3.4.5-Tribromtoluol vom Schmp. 88—89°.

Das braune Salz beginnt, ins directe Sonnenlicht gebracht, sofort in das gelbe Salz, ohne sichtbare Aenderung der Krystallform, überzugehen, und war, wenn es nicht zu lange exponirt worden war, immer noch klar in Wasser löslich. Derselbe Uebergang fand auch beim Fällen der alkoholischen Lösung des braunen Salzes mit Aether statt, wobei stets das gelbe Salz resultirte. Dagegen gelang es nicht, letzteres in ersteres zurückzuverwandeln. Das braune Salz ist also die labile, das gelbe Salz die stabile Modification. Bei der Gleichheit aller übrigen Eigenschaften sind diese nur durch Farbe (und wohl auch durch Krystallform) unterschiedenen Salze wohl sicher nur als physikalische Modificationen zu deuten, ähnlich wie das gelbe und das rothe Quecksilberjodid.

#### Diazoniumchloride aus 3.5-(*m*)-Dibromanilin.

Aus *m*-Dibromanilin entsteht nach Diazotirung in stark salzsäurehaltigem Alkohol durch Aether bei 0° zuerst krystallwasserhaltiges

Einfachsaures 3.5-Dibromdiazoniumchlorid,



Analyse des lufttrocknen Salzes:

Ber. Procente: Cl 17.53.  
Gef. " " 17.55, 17.45.

Beim Stehen über Kali bis zur Gewichtsconstanz war es nach drei Tagen übergegangen in das drittelsaure Salz  $(\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_3 + \text{HCl}$ :

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.23.  
Gef. » » 15.35, 15.41, 15.45.

Aus diesem entstand endlich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether das neutrale Salz  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ .

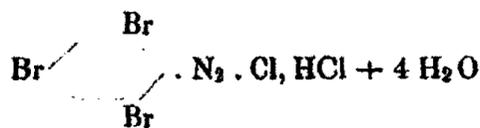
Analyse: Ber. Procente: Cl 11.89.  
Gef. » » 11.86, 11.71, 12.08.

Umlagerungsversuche. Das neutrale, rein weisse Salz hielt sich etwa vier Tage unverändert im Exsiccator, d. i. es blieb wasserlöslich. Als es hierauf sich zu zersetzen anfang, war doch nie Gelbfärbung als sichtbares Zeichen der beginnenden Atomwanderung wahrzunehmen. Aber auch unter den dem Platzwechsel günstigsten Bedingungen, unter denen bei den Ortho- und Para-Derivaten das Chlor vollkommen das Brom im Kern verdrängt, also beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Dimetasalzes wurde auch nach tagelangem Stehen stets nur das ursprüngliche, rein weisse Dibromdiazoniumchlorid wieder gefällt: denn in dessen durch Silbernitrat gefälltem Halogensilber liess sich keine Spur von Bromsilber nachweisen. Ebenso lieferte dieses regenerirte Salz beim Eintragen in heisse Kupferbromürlösung sofort reines 1.3.5-Tribrombenzol vom Schmp.  $119^\circ$ .

Die Atomwanderung scheint demnach in der Metastellung unmöglich zu sein.

#### Diazoniumhaloide aus 2.4.6-Tribromanilin und deren Umlagerung.

Die sehr subtile Darstellung des sich ausserordentlich rasch umlagernden, einfach sauren Tribromdiazoniumchlorids,



aus gewöhnlichem Tribromanilin ist schon früher<sup>1)</sup> gegeben worden. Hinzuzufügen ist, dass die Operation nur mit 0.5 bis höchstens 1 g des Tribromanilins auszuführen ist, da sie sonst fast regelmässig misslingt, und statt des rein weissen Chlorids fast stets bereits umgelagerte, gelbe Diazoniumbromide ergibt. Diazotirt man statt in Aether, in Eisessiglösung bei geringerem Salzsäureüberschuss, so entsteht meist statt des einfach sauren, das drittelsaure Chlorid  $(\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl})_3, \text{HCl}$ . Man löst weniger, als 1 g Tribromanilin in Eisessig, leitet Salzsäure ein, kühlt bis zur beginnenden Erstarrung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1156.

der Lösung ab, fügt überschüssiges Amylnitrit hinzu, wodurch sich das suspendirte salzsaure Tribromanilin sehr rasch löst, und fällt sofort mit gut gekühltem, absolutem Aether. Das drittelsaure Salz unterscheidet sich vom einfach sauren nur durch seine grössere Beständigkeit; die durch Gelbfärbung angezeigte Atomwanderung macht sich erst nach etwa 4—5 Stunden bemerkbar, während sie beim einfach sauren Salz bei gewöhnlicher Temperatur fast momentan beginnt.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_2Br_3N_3Cl)_3, HCl$ .

Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.32, 12.65, 12.10.

Dasselbe Salz entsteht auch unter ähnlichen Bedingungen bei der Diazotirung in absolut alkoholischer Lösung, jedoch nur bei guter Kühlung auf etwa  $-5^\circ$ , was zugleich ein Zeichen dafür ist, dass die über  $0^\circ$  rapid verlaufende Atomwanderung unter  $0^\circ$  zum Stillstand gebracht wird. Analyse des so erhaltenen Salzes:

Ber. Procente: Cl 12.14.

Gef. » » 12.10, 12.35.

Die vielen erfolglosen Versuche zur Darstellung des neutralen Tribromdiazoniumchlorids sollen nicht angeführt werden: hierbei bildete sich entweder Hexabromdiazamidobenzol, oder es blieb Tribromanilin unverändert, oder es trat Umlagerung in Bromid ein.

Umlagerung. Dieselbe macht sich bei diesem Salze, welches an allen drei der Einwanderung des Chlors zugänglichen Stellen des Benzolkerns Bromatome enthält, schon im festen Zustande sehr rasch bemerklich, namentlich bei dem einfach sauren Salze. Nur die sofort mit Silbernitrat gefällte Lösung des ganz frisch bereiteten und noch blendend weissen Salzes enthält noch keine Bromionen; denn das entstandene Halogensilber blieb beim Erhitzen im Chlorstrome unverändert, oder verlor höchstens einige Milligramme an Gewicht; in Uebereinstimmung damit lieferte das Filtrat vom Chlorsilber durch Erwärmen mit Alkohol sofort reines Tribrombenzol vom Schmp  $119^\circ$ . Dasselbe Salz ergab aber nach vierstündigem Stehen im Exsiccator, wobei es gelb geworden war, auf 100 pCt. gefälltes Halogensilber nur noch 92 pCt. AgCl neben 8 pCt. AgBr; es war also die Zahl der ionisirebaren, aus dem Benzolkern stammenden Bromatome auf Kosten der Chloratome schon erheblich gewachsen. Weiter liess sich die Atomwanderung hier deshalb nicht verfolgen, weil sich das feste Salz bei noch längerem Stehen immer stärker zersetzte, bezw. explodirte. In wässriger Lösung geht der Halogenaustausch anscheinend langsamer vor sich; denn gleiche Volumina ein und derselben wässrigen Lösung des frischen Salzes ergaben bei Prüfung des ausgefüllten Halogensilbers auf Brom:

augenblicklich:	AgBr: 0.0 pCt.	AgCl 100.0 pCt.
nach 8 Stunden:	» 3.1 »	» 96.9 »
» 24 »	» 7.4 »	» 92.6 »

Die bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende Reaction wird aber durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt. Eine frisch bereitete, wässrige Lösung ergab nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sie völlig klar blieb und keinen Stickstoff entwickelte, AgBr 11.6, AgCl 88.4 pCt.

Dass in alkoholischer Lösung der Platzwechsel zwischen Chlor und Brom mit ausserordentlicher Geschwindigkeit vor sich geht, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Frisch bereitetes, weisses Chlorid in kaltem Alkohol gelöst; sofort mit Silbernitrat gefällt. Das Halogensilber bestand zufolge Glühens im Chlorstrom nur noch aus 64.6 pCt. AgCl, neben bereits 35.4 pCt. AgBr.

Aus gleich bereiteter Lösung wurde durch Aether ein rein gelbes, trocken höchst explosives Salz gefällt; das aus diesem erhaltene Halogensilber war reines Silberbromid, das gelbe Salz bestand also ausschliesslich aus Diazoniumbromiden. Dieselben waren, obgleich die Atomwanderung nach dem erst angeführten Versuch noch nicht vollständig sein konnte, doch als schwerer löslich ausgefallen, während die noch unveränderten Chloride in der Mutterlauge geblieben waren.

Wie im allgemeinen Theil erörtert, lassen sich die einzelnen Zwischenproducte der Atomwanderung hier nur schwer isoliren. Das primäre Umlagerungsproduct

Dibromchlorbenzoldiazoniumbromid,  $\text{Br}_2\text{ClC}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Br}$ , bildet sich, wie erst nach vielen erfolglosen Versuchen ermittelt wurde, wenigstens annähernd rein, wenn saures Tribromchlorid bei  $+6^\circ$  in absolutem Alkohol gelöst und sofort mit wenig Aether versetzt wird. Innerhalb dieser nur wenige Sekunden beanspruchenden Operation ist ganz vorwiegend nur ein Chloratom in den Kern eingetreten und ein Bromatom ausgewandert. Denn das so ausgefallte, gelbe, explosive Salz liess sich zwar direct schwer auf Einheitlichkeit untersuchen; indirect wurde aber die obige Formel dadurch festgestellt, dass sich das ionisirbare Halogen ausschliesslich als Brom erwies und dass beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit etwas Alkohol fast reines

symmetrisches Dibromchlorbenzol  $\text{Cl} \begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ , Schmp.  $96^\circ$ , gewonnen wurde.

Analyse: Ber. Procente: Br 59.15, Cl 13.12.  
Gef. » » 58.97, » 12.88.

Da dieses Halogenbenzol noch nicht bekannt war, wurde es zur sicheren Identificirung auch aus Metadibromanilin bzw. durch Ein-

tragen des 3,5-Dibromdiazoniumchlorids in heisse Kupferchloridlösung dargestellt und ebenfalls vom Schmp.  $96^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Gef. Procente: Br 59.06, Cl 18.01.

Das zweite Umlagerungsproduct, Dichlorbromdiazoniumbromid,  $\text{Cl}_2\text{BrC}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}$ , ist nach verschiedenen vorläufigen Versuchen noch schwieriger zu isoliren; es wurde indess wenigstens durch sein Zersetzungsproduct mit Alkohol, d. i. durch das symmetrische Dichlorbrom-

benzol  $\text{Br} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$  nachgewiesen: wird einfach saures Tribrom-

benzoldiazoniumchlorid etwa 5–6 Stunden in alkoholischer Lösung bei etwa  $6-8^{\circ}$  sich selbst überlassen und hierauf sehr langsam bis zum Auflösen der Stickstoffentwicklung am Rückflusskühler erwärmt, so wird durch Ausfällen mit Wasser ein Halogenbenzol erhalten, als dessen Hauptbestandtheil durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das obige Dichlorbrombenzol vom Schmp.  $82-84^{\circ}$  nachgewiesen wurde.

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

Ber. Procente: Cl 31.41, Br 35.40.

Gef. " " 31.49, " 34.82.

Der totale Ersatz der drei Bromatome durch Chlor liess sich erst nach vielfachen vergeblichen Versuchen durchführen, da anfangs trotz vieler Variationen noch bromhaltige Diazoniumsalze, bezw. durch deren Zersetzung mit Alkohol Gemische von Chlorbrombenzolen resultiren. Als etwas unreines saures Trichlordiazoniumchlorid war vielleicht das Salz anzusehen, welches einmal erhalten wurde, als das Tribromchlorid in alkoholischer Lösung unter  $0^{\circ}$  mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach mehrstündigem Stehen mit Aether gefällt wurde. Es stellte ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz von saurer Reaction dar, das sich selbst nach 24-stündigem Stehen über Kali kaum gelb gefärbt hatte und in Wasser noch löslich war, alsdann aber nur noch sehr schwach sauer reagirte. Zuzufolge der Chlorbestimmung dürfte anfangs das einfach saure Chlorid vorgelegen haben, das zuerst in drittelsaures und schliesslich fast in neutrales Salz übergegangen war.

Gef. nach  $\frac{1}{4}$  St. Cl 24.81, 24.34. Ber. f. saures Salz Cl 25.41 pCt.

" " 15 " " 18.82. " " drittels. " " 18.47 "

" " 24 " " 15.78, 15.97. " " neutral. " " 14.50 "

Sicher entsteht aber durch Zersetzung dieses Endproductes (unter Verzicht auf seine Isolirung) symmetrisches Trichlorbenzol vom Schmp.  $63.5^{\circ}$ , wenn die nach obiger Vorschrift behandelte Lösung nicht mit Aether ausgefällt, sondern nach mehrstündigem Stehen sehr vorsichtig bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung

am Rückflusskühler (wegen der Flüchtigkeit des Trichlorbenzols) erwärmt und dann mit Wasser gefällt wird; bei einigen Versuchen musste es noch von etwas schwerer löslichem Dichlorbrombenzol (gef. Schmp. 82–84°) durch Umkrystallisieren aus warmem verdünntem Alkohol getrennt werden.

Die Analyse wurde durch Glühen des nach Carius erhaltenen Halogensilbers im Chlorstrom ausgeführt; hierbei ergab sich:

für Trichlorbenzol (Schmp. 63–64°) Gef. Proc. Cl 58.29, Br 0.54.  
Ber. " " 58.69, " —

wonach dem Trichlorbenzol noch etwa 1 pCt. Dichlorbrombenzol beigemischt war.

Ausser diesen normalen Producten der Halogenwanderung, den Diazoniumbromiden, entsteht unter gewissen Bedingungen aus salzsaurem Tribromdiazoniumchlorid bisweilen auch, durch etwas abweichende Atomverschiebung, nicht ein gelbes Bromid, sondern ein weisses Chlorid, dem allerdings die Bildung eines ephemeren gelben Salzes vorausgeht. Dieses Salz ist

Dibromchlor-Diazoniumchlorid,  $\text{Br}_2\text{ClC}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Wurde saures Tribromchlorid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , mit gewöhnlichem, nicht gekühltem Aether übergossen und ausgewaschen, so färbte sich das weisse Salz sofort gelb, nach dem Absaugen des Aethers aber allmählich wieder weiss. Bei nochmaliger Behandlung mit Aether trat dieselbe Erscheinung wieder, obgleich viel weniger intensiv, auf, bei der dritten Wiederholung blieb sie aus. Das sofort auf Thon getrocknete Salz war nach zehn Minuten im Exsiccator gewichtsconstant, reagirte neutral, war klar in Wasser löslich und blendend weiss. Die Ergebnisse der Gesamt-Halogenbestimmung nach Carius (wobei das Salz zur Vermeidung von Explosion vor der Berührung mit der Salpetersäure mit Wasser angefeuchtet wurde) sowie der Bestimmung des ionisirten Halogens waren nur mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  vereinbar:

Ber. Proc.: Gesammthalogen 57.03, davon Br 39.50, Cl 17.53, Ionen-Chlor 8.76.  
Gef. " " 57.27, " " 39.38, " 17.48, " 8.93.

Dass sich die zwei Bromatome beide noch im Kern befinden, ging daraus hervor, dass das Salz durch Erwärmen mit sehr verdünntem Alkohol (concentrirter könnte umlagernd wirken) in das bereits oben beschriebene Dibromchlorbenzol vom Schmp. 96° glatt überging.

Die Verwandlung des weissen Tribromchlorids in das weisse Dibromchlor-Chlorid unter intermediärer Bildung eines kaum einige





Trichlordiazonium-Chloridbromidjodid,  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ClBrJ}$ , entsteht in orangeröthen Krystallen vom Schmp.  $132^\circ$ , wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung mit Bromjod versetzt.

Analyse: Ber. Procente: (Cl + Br + J) 77.38.  
Gef. » » 77.08.

Bei dieser Gelegenheit seien endlich noch zwei von Schleissing erhaltene halogenreiche Diazoamidokörper beschrieben.

Hexachlordiazoamidobenzol,  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$ , entsteht durch unvollständige Diazotirung von 2, 4, 6-Trichloranilin am leichtesten, wenn man es in alkoholischer Suspension mit etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. concentrirter Salzsäure und dann mit überschüssigem Amylnitrit versetzt. Scheidet sich als lockeres Pulver ab, das aus heissem Alkohol in sehr kleinen weissen Nadelchen erhalten wird, die sich bei  $141^\circ$  zersetzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 52.72, N 14.00.  
Gef. » » 52.96, » 14.10.

Hexabromdiazoamidotoluol,  $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{Br}_3$  entsteht analog aus 2, 4, 6-Tribrom-*m*-toluidin in Gestalt einer weissen schwammigen Masse.

Analyse: Ber. Procente: C 24.03, H 1.20, Br 68.66, N 6.00.  
Gef. » » 23.94, » 1.62, » 68.39, » 6.00.

Diese halogenreichen Diazoamidokörper sind also im Gegensatz zu den meisten anderen, vor allem zum gewöhnlichen Diazoamidobenzol<sup>1)</sup>, völlig farblos.

<sup>1)</sup> Mit Bezug auf das von R. Walther im Journ. prakt. Chem. 55, 551 allerdings nur flüchtig beschriebene tiefschmelzende »Isomere« des gewöhnlichen Diazoamidobenzols (Schmp. ca.  $80^\circ$ ) sei bemerkt, dass dadurch nach meiner Ansicht in erster Linie der in Perkin's und meiner ausführlichen Untersuchung über die tiefschmelzenden Modificationen der Halogendiazoamidobenzole (diese Berichte 30, 1394—1412) wiederholt (z. B. S. 1410) ausgesprochene »Verdacht, dass hartnäckig anhaftende Verunreinigungen den Schmelzpunkt so sehr herabdrücken«, verstärkt wird, ein Verdacht, den wir trotz vielen Bemühens auch bei den Halogendiazoamidokörpern nicht völlig beseitigen konnten.

421. A. Hantzsch: Verwandlung von Nitrosohydroxylaminen  
in untersalpetrige Säure.

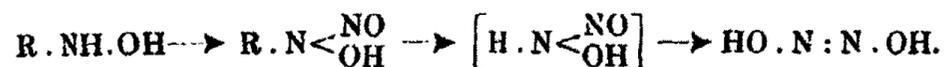
[Vorläufige Notiz.]

(Eingegangen am 14. October.)

In Fortführung der Arbeiten über die untersalpetrige Säure, welche durch diejenigen über die Diazohydrate und über die Constitution der isomeren Verbindungen  $R.N_2O_2H$  (sogen. primäre Nitramine und Isonitramine) angeregt worden waren, ist die Beziehung zwischen den Isonitraminen (oder sogen. Nitrosohydroxylaminen) und der untersalpetrigen Säure noch stärker, als bisher hervorgetreten.

Untersalpetrige Säure entsteht zunächst direct aus Stickstofftrioxyd und Hydroxylamin; zwar nicht in wässriger Lösung, wobei nach verschiedenen Autoren nur Stickoxydul gebildet wird, wohl aber in methylalkoholischer Lösung. Alsdann lässt sich auf übliche Weise Silberhyponitrit in erheblicher Menge isoliren. Diese Methode dürfte vor der ihr zunächst stehenden von W. Wislicenus (Bildung aus Silbernitrit und salzsaurem Hydroxylamin) namentlich als Vorlesungsversuch den Vorzug besitzen, stets zu gelingen und auch bessere Ausbeute zu liefern.

Während hiernach die untersalpetrige Säure primär sowohl durch Diazotirung als auch durch Nitrosirung des Hydroxylamins gebildet sein könnte, entsteht sie, wie Hr. A. Sauer gefunden hat, gemäß meiner Vermuthung als wirkliches »Nitrosohydroxylamin« durch spontane glatte Spaltung gewisser organischer sogen. »Nitrosohydroxylamine«  $R.N_2O_2H$ , welche eine besonders leicht abspaltbare Gruppe enthalten:



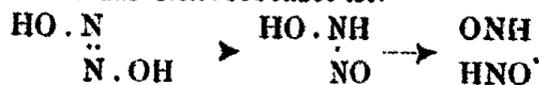
Als besonders geeignet erwies sich nach vielen vergeblichen Versuchen mit verschiedenen sogen. Nitrosohydroxylaminen und auch deren Aethern von der Form  $R.N \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OC}_7\text{H}_7 \end{array}$ , endlich der bisher noch nicht bekannte Dimethylnitrosooxyharustoff,  $(CH_3)_2N.CO.N \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$ , welcher schon bei  $0^\circ$  durch Berührung mit Alkalien augenblicklich und anscheinend völlig glatt in Dimethylamin, kohlensaures und untersalpetrigsaures Salz zerfällt.

Wenn hiernach der untersalpetrigen Säure wirklich als tautomere Nebenform das Nitrosohydroxylamin zugehört, so ist dies in völliger Uebereinstimmung mit ihrer von mir befürworteten Auffassung als

Antidiazodihydrat. Denn dieselbe Atomverschiebung, die vom Antidiazobenzolhydrat zum tautomeren Phenylnitrosamin führt:

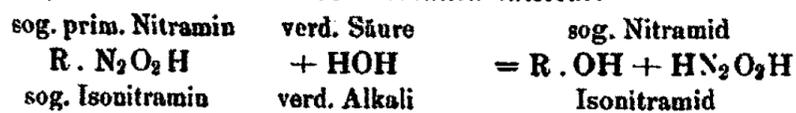


lässt sich alsdann auf die untersalpetrige Säure übertragen und bei ihr als Dihydrat zweimal ausführen: alsdann wird zuerst das Nitrosohydroxylamin und hierauf der monomolekulare Salpetrigaldehyd hervorgehen, dessen Phenylderivat das Nitrosobenzol ist:



Die oben erwähnte Spaltung des Nitrosooxyharnstoffs ist zwar der von Divers bereits entdeckten Spaltung des stickoxyschwefligsauren Kaliums durch längere Einwirkung von concentrirter Kalilauge in Sulfit- und Hyponitrit<sup>1)</sup> analog, unterscheidet sich aber von ihr durch ihren momentanen Verlauf selbst unter 0°; ferner durch die deutlich hervortretende Parallele mit der Bildung des isomeren Nitramids aus nitrocarbaminsaurem Salz  $\text{KO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{O}_2 \text{K}$ ; denn da Nitrosooxyharnstoff auch als Isonitraminharnstoff  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  bezeichnet werden kann, ist damit die Zugehörigkeit der untersalpetrigen Säure zur Isonitraminreihe erwiesen, und ihre Bezeichnung als Isonitramid ebenso gerechtfertigt, wie die der isomeren Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$  als Nitramid.

Die Bedingungen, unter denen diese zwei Spaltungen eintreten, sind allerdings insofern entgegengesetzte, als Nitramid nur durch Säuren, Isonitramid nur durch Alkalien entsteht:



Ueber die Art dieser Reactionen steht für die Isonitraminreihe hiernach wenigstens Folgendes fest:

Da ein Isonitramin  $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}$  — gleichviel ob man es, wie oben der Einfachheit halber geschehen, als Nitrosohydroxylamin  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array}$  oder gemäss seiner Entstehung aus Nitrokörpern und Hydroxylamin<sup>2)</sup> als Oxim von Nitrokörpern entweder als  $\text{R} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ , oder als

$\text{R} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  (Diazoxyhydrat) formulirt — danach wenigstens sicher die Gruppierung  $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ , untersalpetrige Säure aber die Gruppierung  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$  besitzt, so muss danach beim Ersatz des an Stickstoff gebundenen R durch H eine Atomverschiebung selbst unter 0° ein-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 1889, 766.

<sup>2)</sup> Angeli, diese Berichte 29, 1884.

treten und eine neue, zweite Hydroxylgruppe erzeugen. Somit hat sich für die Isonitraminreihe die Richtigkeit meiner Annahme nachweisen lassen, durch die ich in der Nitraminreihe neben anderen Gründen für das Nitramid die Hydroxylformel und damit die Stereoisomerie mit der untersalpetrigen Säure befürwortet habe: »wonach die bisher einzig sicher nachgewiesene Gruppierung H.O.N zugleich auch die einzig stabile ist«<sup>1)</sup>, die sich also sofort herstellt, wenn organische Isonitramine in anorganisches Isonitramid übergehen.

Da nun zudem in der isomeren Nitraminreihe meine angeblich als irrig nachgewiesenen Hydroxylformeln  $R.N_2O.OH$  der sogen. primären Nitramine gegenüber den angeblich bewiesenen wirklichen Nitraminformeln  $R.NH.NO_2$  wenigstens bedingungsweise auch von anderen Forschern jetzt acceptirt werden (so z. B. durch v. Pechmann<sup>2)</sup> für die Diazobenzolsäuren), so wird es jetzt wohl auch für wahrscheinlich gehalten werden, dass beim analogen Uebergang von sogen. primärem Nitramin in sogen. Nitramid auch dieselbe Atomverschiebung ( $R.N_2O.OH \rightarrow HO.N:N.OH$ ) stattfindet, wonach das sogen. Nitramid als ein mit untersalpetriger Säure structuridentisches, also ihr stereoisomeres Diazodihydrat aufzufassen ist.

Die ausführliche Mittheilung wird demnächst in den »Annalen« erscheinen.

**422. C. Engler: Zur Frage der Entstehung des Erdöls und über die Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe.**

(Eingegangen am 15. August.)

In amerikanischen Zeitschriften herrscht zur Zeit eine lebhaft Discussion über die Frage der Bildung des Erdöls<sup>3)</sup>. In den Resultaten der Untersuchungen von Phillips über die Erdgase, besonders aber von Sadtler, welcher fand, dass auch beim Erhitzen pflanzlicher Oele ein Kohlenwasserstoffgemisch entsteht, wie ich es früher durch Destillation aus Thran erhalten hatte, meinte man einen Einwand gegen meine Auffassung über jenen Entstehungsprocess und eine neue Stütze für die Theorie der Bildung des Erdöls aus Pflanzenresten gefunden zu haben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 292, 354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 648.

<sup>3)</sup> Sadtler, Proceed. of the Amer. Philos. Soc. 1897, Bd. 36, No. 154, 93; Peckham. ibid. 103; Day, ibid. 112; Phillips ibid. 121; Mabery, ibid. 126; Sadtler, Amer. Journ. of Pharm. 1896, Bd. 68, 465; Mabery, Proceed. Amer. Acad. Arts u. Sciences, Bd. 32, 101; Phillips, Transact. Amer. Philos. Soc., Bd. 27, Thl. I u. II.

Demgegenüber glaube ich nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass auf Grund meiner früher mitgetheilten Versuchsergebnisse die Bildung jenes Kohlenwasserstoffgemisches durch Destillation von Pflanzenölen als selbstverständlich gelten musste. — Wie aus meinen ersten Publicationen hervorgeht<sup>1)</sup>, habe ich mich nicht damit begnügt, den Fischthran unter Druck zu destilliren, sondern habe entsprechende Versuche auch mit reinem Stearinsäure-Glycerid und reinem Oelsäure-Glycerid, sowie mit reiner Stearinsäure und Oelsäure durchgeführt und bin dabei zu ganz demselben »künstlichen Petroleum« gekommen. Da nun aber die meisten gewöhnlichen Pflanzenfette und Pflanzenöle wie Olivenöl, Rüböl, Palmöl u. s. w. in der Hauptsache aus den Glyceriden der Oelsäure, der Stearinsäure und nahe verwandter Fettsäuren bestehen, so erschien es mir völlig überflüssig, auch noch den Beweis besonders zu erbringen, dass Pflanzenfette dieselben Resultate ergeben<sup>2)</sup>. Für jeden Chemiker ist dies selbstverständlich.

Der Schwerpunkt des Beweises für die Bildung des Erdöls aus thierischen oder aus pflanzlichen Resten liegt nunmehr weniger auf chemischem, als auf geologischem Gebiete, und was ich als Chemiker zur Lösung der ganzen Frage beitragen konnte, war lediglich die Klärung des chemischen Processes und der Beweis der Möglichkeit der Umwandlung thierischer Substanz in »Petroleum«. Denn erst dadurch, dass ich darauf hinwies, wie aus gewöhnlichen Pflanzenresten Petroleumbildung ohne beträchtliche Ausscheidung von Kohlenstoff nicht möglich sei, und dass es gelang unter Hinweis auf die Vergänglichkeit der stickstoffhaltigen Thiersubstanz und auf die durch praktische Beispiele erläuterte Beständigkeit der Fettstoffe eine plausible Erklärung dafür zu finden, dass die natürlichen Erdöle so auffallend wenig oder gar keinen Stickstoff enthalten, sowie insbesondere auch, dass ich experimentell nachwies, wie die an sich so beständigen Fette in Petroleum übergeführt werden können, war der Einwand beseitigt, der zu Gunsten pflanzlicher Provenienz gegen die Bildung aus Thierresten, für welche die hervorragendsten Vertreter der Geologie schon vorher eingetreten waren, geltend gemacht werden konnte. — Auch jetzt sei jedoch wiederholt, dass ich die Bildung kleiner Mengen Petroleum da oder dort unter besonderen Bedingungen aus pflanzlichen Resten oder auch aus Metallcarbiden nicht als ausgeschlossen erachte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1816 und 22, 592.

<sup>2)</sup> Ich habe allerdings, aber nur als präparative Übungsaufgabe für Studirende, auch noch andere Fette der Druckdestillation unterworfen, und nur damit nicht noch weitere unnöthige Versuche gemacht werden, sei hier mitgetheilt, dass wir im hiesigen Laboratorium nicht bloß bei der Druckdestillation verschiedener thierischer Fette wie Talg, Schweineschmalz, Butter, sondern auch zahlreicher pflanzlicher Fettstoffe wie Palmöl, Olivenöl, Rapsöl das Gemisch von Petroleum-Kohlenwasserstoffen erhalten haben.

Ueberwiegende Gründe geologischer Natur, die vor allen Höfer in so durchschlagender Weise geltend gemacht hat und die sich in den letzten Jahren durch zahlreiche eigene Wahrnehmungen in mir befestigt haben, aber auch eine Reihe schon zur Genüge hervorgehobener Anhaltspunkte aus der Chemie des Petroleums sprechen für dessen Bildung, wenigstens in unseren Hauptlagerstätten, aus thierischen Resten.

Aber auch noch ein anderer Punkt, der in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Discussion und des Angriffs auf meine Deutung der Umwandlung von Fettstoffen in Petroleum gewesen ist, die Bildung der schweren Theile (Schmieröle) aus den bei der Destillation entstandenen leichteren Aethylen-Kohlenwasserstoffen soll durch die folgenden Mittheilungen erörtert und nach Möglichkeit klargestellt werden.

In einer gemeinschaftlich mit Jezioranski von mir veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> wurde nachgewiesen, dass die höher siedenden Theile der natürlichen Erdöle ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrem Verhalten nach in der Hauptsache nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen bestehen. Unter den letzteren sind nach den ausgeführten Versuchen die Aethylene aller Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend vertreten, obgleich auch Naphtene und nicht unerhebliche Mengen noch wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Acetylene, Terpene und Benzole als vorhanden angenommen werden dürfen. Andererseits ist es schon lange bekannt, dass die niedrigen, bis etwa 200° siedenden Theile vorwiegend aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Meiner Deutung des Chemismus bei Bildung des Erdöls hat man nun entgegengehalten, dass das aus Fetten bei Destillation unter Ueberdruck erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch statt des Schmieröls fast nur leichte Aethylene (37 pCt.) enthalte, und obgleich es mir in Gemeinschaft mit L. Singer gelang, in den Druckdestillaten auch Schmieröle und festes Paraffin nachzuweisen, hielt man doch den Einwand anfrecht, dass das von mir aus Thran etc. erhaltene Druckdestillat von natürlichem Erdöl sich durch hohen Gehalt von leichtsiedenden Aethylenen ganz wesentlich unterscheide.

Nachdem alsdann Heusler<sup>2)</sup> nachgewiesen hatte, dass man, wie in anderen Mineralölen, so auch in meinem Thrandruckdestillat die leichten Aethylene mittelst Aluminiumchlorid in schwere Schmieröle verdichten könne, tauchte die Ansicht auf, die leichten Olefine des »Protopetroleum«, wie ich das erste Zersetzungsproduct der Fette durch Destillation unter Druck der Kürze halber fernerhin nennen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2501.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. ang. Chemie 1896, S. 288 u. 318.

will, seien durch irgend ein natürliches Reagens<sup>1)</sup>, etwa auf analoge Weise wie vermittelt Aluminiumchlorid, in schwere Schmieröle umgewandelt worden. Besonders Ochsenius ist, ohne Beachtung der von Heusler berichteten Thatsache, dass andere, selbst wasserfreie Salze wie  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Fe_2Cl_6$  die polymerisirende Wirkung gleich  $Al_2Cl_6$  auf die in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe nicht zeigen, wiederholt für die Auffassung eingetreten, die Umwandlung der Thierreste und des daraus gebildeten Protopetroleums in Petroleum sei durch die Einwirkung mariner Mutterlagesalze bewirkt worden.

Fasst man aber die verschiedenen Polymerisationsmittel ( $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BFl_3$  etc.) etwas näher ins Auge, so muss man sich sagen, dass das Protopetroleum im Allgemeinen in der Natur kaum Gelegenheit gehabt haben dürfte — einzelne seltene Fälle ausgenommen — in Berührung mit solchen polymerisirenden Substanzen zu kommen, und zumal auf nassem Wege erscheinen solche Wirkungen so gut wie ausgeschlossen.

Auf Grund der folgenden Betrachtungen, die sich theils auf schon bekannte Thatsachen, theils auf neuere Versuche stützen, ist es aber auch gar nicht nothwendig, jenen Polymerisationsvorgang auf die Mitwirkung besonderer Reagentien zurückzuführen; es darf vielmehr angenommen werden, dass derselbe bei gewöhnlicher oder auch etwas erhöhter Temperatur ganz von selbst verlaufen ist.

Dass das ölbildende Gas schon bei  $350^\circ$ , andere Kohlenwasserstoffe, so z. B. das Trimethyläthylen, sich schon bei niedrigeren Temperaturen polymerisiren, ist längst bekannt; wieder andere Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne die Mitwirkung irgend eines weiteren Agens. Ein klassisches Beispiel dieser Art ist das Cyclopentadien<sup>2)</sup>, welcher flüssige Kohlenwasserstoff (spec. Gewicht 0.8150) schon nach kurzem Stehen in das feste Dicyclopentadien (spec. Gewicht 1.012) übergeht. Auch das  $\beta$ -Methyldivinyl (Isopren) geht am Licht leicht in kautschukartige Polymerisationsproducte über, und ebenso polymerisiren sich, meist ohne Licht und Erwärmung, das Dimethylhexadien, das 1.4-Hexadien, das Phenyläthylen (Styrol), *m*-Methylstyrol, *p*-Allyltoluol (Methyl-Toluylläthylen), Acetylenbenzol, Propargylsäure (zu Trimesinsäure), Monobromacetylen (zu Tribrombenzol) u. a. m. Befinden sich unter diesen, meist der Äthylen- oder Acetylen-Reihe angehörenden Verbindungen auch viele, deren Polymerisationsproducte wieder leicht dissociiren, so sind doch auch manche darunter, die dies nicht thun; auch muss noch in Rücksicht gezogen werden, dass leicht dissociirende primäre Polymerisations-

<sup>1)</sup> Ibid. 1896, S. 321.

<sup>2)</sup> Roscoe, Lieb. Annal. 292, 348; Etard & Lambrecht, Compt. rend. 112, 945; besonders Kraemer & Spilker, diese Berichte 29. 552.

producte durch innere Umlagerung in beständigere Verbindungen übergehen können. Es wird später in einer besonderen Abhandlung aber auch noch gezeigt werden, dass unter den schweren Oelen des Petroleums viele sind, welche unter Rückbildung von leichtflüssigen Olefinen leicht dissociiren.

Hierzu habe ich nun aber noch die folgenden, meine Auffassung stützenden Thatsachen feststellen können.

**Selbstpolymerisation von Petroleum-Destillaten.** Schon bei Untersuchung der Destillationsproducte eines sehr hochsiedenden Erdöls aus Java war es uns im hiesigen Laboratorium aufgefallen, dass eine Mischung, die aus Destillaten vom spec. Gewicht 0.8532 bis 0.8907 mit dem mittleren spec. Gewicht 0.8799 bestand, nach längerem Stehen in gut verschlossenem Gefäss das spec. Gewicht 0.8917 angenommen hatte. Diese Veränderung erschien mir so bedeutend, dass ich irgend einen täuschenden Zufall befürchtete, und Herr Jezioranski hat deshalb auf meine Veranlassung weitere Versuche in gleicher Richtung durchgeführt, die Folgendes ergaben:

Ein Destillat aus galizischen Petroleum-Residuen vom Sdp. 200° bis 320° zeigte in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8601, nach einigen Tagen, selbstverständlich vorsichtigst verschlossen, 0.8612. Wiederholung des Versuchs, wobei die Residuen zuerst am aufrechten Kühler 3 Tage gekocht und dann erst bis 320° abgetrieben wurden, ergaben ein Destillat, das in frischem Zustande spec. Gewicht 0.8334 zeigte, nach 8 Tagen: 0.8342, nach 20 Tagen: 0.8349.

Da das erste Resultat mit Petroleum aus Java erhalten worden war und ich vermuthete, dass die verschiedenen Oele sich verschieden verhalten, wurde nochmals ein dickes theeriges Rohpetroleum aus Java abdestillirt. Dabei zeigte das frische Destillat spec. Gewicht 0.8912, das einige Tage verschlossen gestandene 0.9008.

Die Zunahme des spec. Gewichts betrug sonach für Destillate aus galizischem Erdöl 0.0011—0.0015, aus Java-Oel schon nach wenigen Tagen rund 0.01, und es darf daraus geschlossen werden, dass auch andere Erdöle oder deren Residuen beim Erhitzen Destillate ergeben, welche sich mehr oder weniger stark von selbst polymerisiren.

**Selbstpolymerisation von Steinkohlentheer-Destillaten.** Die vorstehenden Resultate brachten mich auf die Vermuthung, dass auch in den Destillaten des Steinkohlentheers, die ja reich an verschiedenartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, solche Selbstpolymerisationen verlaufen müssten, und durch freundliche Vermittelung der HHrn. Dr. G. Krämer und Dr. C. Weyl wurden nun in deren Fabrikbetrieben zu Erkner und Mannheim Bestimmungen in dieser Richtung durch die HHrn. Dr. Spilker bezw. Lumpp ausgeführt. In der Fabrik Erkner zeigte Rohbenzol I nach 20 Tagen eine Zunahme des spec. Gewichts von ca. 0.001, Rohbenzol IV nach

20 Tagen von 0.0005, nach 8 Wochen von 0.00145, das sogenannte Leichtöl nach 20 Tagen von 0.0008, nach 8 Wochen von 0.00173. Insoweit es sich hierbei um Destillate vom Sdp. um 40–50° und 140–150° herum handelt, dürfte die Zunahme des spec. Gewichts auf Polymerisation von Cyclopentadien und von Styrol zurückzuführen sein. Robbenzol VI, Mittelöl und Anthracenöl zeigten nur ganz unbedeutende Zunahme. Auch die Versuche in Mannheim ergaben geringe Zunahme des specifischen Gewichts für Leichtöl, carbolhaltiges Theeröl und Kreosotöl, während hier eigenthümlicherweise beim Robbenzol eine Zunahme des specifischen Gewichts beim Stehen nicht beobachtet wurde.

**Selbstpolymerisation der Braunkohlentheer-Destillate.** Die mit freundlicher Erlaubniss des Hrn. Director Wernecke durch Hrn. Dr. W. Eisenlohr auf der Fabrik zu Gerstewitz durchgeführten Versuche mit Destillaten aus Theer vom spec. Gewicht 0.813 ergaben die folgenden Resultate:

	Fraction 100/150° (bei 15°)	150/200° (bei 15°)	200/250° (bei 15°)	250/300° (bei 15°)
in frischem Zustand . . . . .	0.8069	0.8176	0.8688	0.8798
nach 14 Tagen . . . . .	0.8082	0.8176	0.8692	0.8798
» 30 » . . . . .	0.8094	0.8178	0.8692	0.8802

Auch hierbei ist sonach eine zwar geringe, in Rücksicht auf die mit besonderer Sorgfalt durchgeführten Bestimmungen jedoch ausser Zweifel stehende Zunahme des specifischen Gewichts der Braunkohlentheerdestillate als constatirt zu betrachten.

**Selbstpolymerisation der Druckdestillate des Fischthrans.** Nach den vorstehend geschilderten Resultaten war es nahe liegend, nun auch noch zu prüfen, ob die Ueberdruckdestillate des Thrans selbst solche Zunahme des spec. Gewichts zeigen. Von dem ursprünglich untersuchten Destillat, dessen Darstellung im Grossen ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Krey verdanke, befinden sich in meinem Laboratorium an kühlen Stellen noch kleinere und grössere Portionen in fünf wohlverschlossenen Flaschen. Im Jahr 1888 betrug das specifische Gewicht dieses Destillats 0.8105, während es jetzt beträgt (bei 17°):

1. Flasche . . . . .	0.8221	4. Flasche . . . . .	0.8292
2. » . . . . .	0.8221	5. » . . . . .	0.8295
3. » . . . . .	0.8295		

Es hat also innerhalb neun Jahren schon eine recht erhebliche Zunahme des specifischen Gewichts stattgefunden, die wir noch weiter verfolgen werden. Um hinsichtlich dieser nicht unwichtigen Wahrnehmung ganz sicher zu gehen, wurde neuerdings Fischthran nochmals

in Druckröhren destillirt und das Destillat in zwei Fractionen, von 50–200° und 200–325° getrennt. Diese zeigten (bei 15°)

	Fraction 50–200°	200–325°
in frischem Zustand . . . . .	0.7841	0.8531
nach 30 Tagen . . . . .	0.7863	0.8550

Also auch hier binnen einer relativ kurzen Zeit eine merkliche Zunahme des specifischen Gewichts.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass diese Zunahmen in der Dichte der Oele hauptsächlich auf Polymerisationen zurückzuführen sind; es wird aber trotzdem noch versucht werden, diese auch noch auf anderem Wege, insbesondere durch vergleichende Destillationsproben weiter zu constatiren. Vorgänge der Isomerisation, die ja wohl ebenfalls stattfinden, können bei den geringen Dichtedifferenzen isomerer Flüssigkeiten jene Zunahmen in den spec. Gewichten nicht erklären.

Nimmt man zu diesen Resultaten die längst bekannte Thatsache hinzu, dass die meisten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die bei niedriger Temperatur sich nur ganz langsam polymerisiren, dies bei etwas erhöhter Temperatur rascher thun (Styrol z. B. bei 200° fast sofort), so ist wohl der Rückschluss erlaubt, dass auch diejenigen Kohlenwasserstoffe, die bei höheren Temperaturen überhaupt sich polymerisiren, auch schon bei niedriger und gewöhnlicher Temperatur nur in geringerem Maasse und sehr langsam schwache Polymerisation zeigen, so schwach, dass man in wahrscheinlich zahlreichen Fällen nur nicht darauf aufmerksam geworden ist. So ist uns bisher auch die Zunahme des spec. Gewichts bei den Destillaten des Steinkohlentheers und Braunkohlentheers meines Wissens entgangen.

All' dies führt zu der Annahme, dass die ungesättigten leichteren Kohlenwasserstoffe des Protopetroleums sich in der nach Tausenden von Jahren zählenden Zeit seit ihrer Entstehung einfach von selbst polymerisirt und in Schmieröle verwandelt haben, und dass wir deshalb auch in einem natürlichen Erdöl leicht siedende, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in erheblicher Menge nicht erwarten dürften, eine Auffassung, die mit unseren derzeitigen Ansichten über den Dissociationszustand in Uebereinstimmung steht; denn wenn man auch nur bei einem kleinen Theil solcher Moleküle theilweise Lösung der Doppel- etc. Bindungen annimmt, erklärt sich ohne weiteres die langsame Zusammenlagerung derselben zu complexeren Gruppen. Dabei ist es nicht erforderlich anzunehmen, dass sich stets nur gleiche Moleküle zusammenlagern, vielmehr ist es sehr wohl möglich, dass auch verschiedenartige Gruppen, die sich in gleichem Zustande befinden, zusammentreten, sowie auch, dass nach eingetretener Polymerisation noch innermolekulare Umlagerungen stattfinden. Auch mit der Nef'schen Polymerisationstheorie lassen sich unter Annahme der Mit-

wirkung von Feuchtigkeit die vorstehend erwähnten Thatsachen in Uebereinstimmung bringen.

Da gerade diese Vorgänge noch so wenig untersucht und aufgeklärt sind, hat Hr. Dr. Kronstein im hiesigen Laboratorium diese Frage schon vor einiger Zeit experimentell aufgegriffen und wird s. Z. selbst darüber berichten.

Den Chemismus der Petroleumumbildung möchte ich auf Grund der vorstehend mitgetheilten Resultate vorläufig folgendermaassen kurz zusammenfassen: Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz der Thierleichen durch Fäulniss und Verwesung unter Hinterlassung des Fettes, Umwandlung dieser Fettreste durch Druck und Wärme, theilweise vielleicht auch durch Ersteren allein, in Protopetroleum (gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, grossentheils unter 300° siedend) und allmählicher Uebergang der leicht siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieses Protopetroleum in specifisch schwerere und hochsiedende Schmieröle. Von Temperatur und Druck, denen das Erdöl bei seiner ersten Bildung, aber auch nachher noch ausgesetzt war, dürfte es in erster Reihe abzuleiten sein, ob viel oder wenig gesättigte oder ungesättigte, offenkettige oder cyclische Kohlenwasserstoffe sich bildeten, und damit dürfte sich auch die verschiedene Zusammensetzung unserer natürlichen Erdöle, ohne verschiedene Ausgangsstoffe annehmen zu müssen, erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

**423. C. Engler und Th. Lehmann: Bildung von Olefinen, Naphtenen und Benzolkohlenwasserstoffen durch Destillation der Fette unter Ueberdruck.**

(Eingegangen am 13. October.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> hat der Eine von uns nachgewiesen, dass in den Druckdestillaten der Fettstoffe zahlreiche leichte und schwere Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, darunter auch festes Paraffin und Schmieröle, enthalten sind und aus dem allgemeinen Verhalten jener Destillate konnte weiter geschlossen werden, dass sich auch Olefine, sowie wahrscheinlich Naphtene darin vorfinden. Durch die folgende Untersuchung ist diese Muthmassung bestätigt worden, auch liess sich die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoffen darthun<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1816 und 22, 592.

<sup>2)</sup> Näheres hierüber siehe die Inaugural-Dissertation von Theod. Lehmann, Freiburg (Schweiz) 1897.

Der Nachweis der Olefine erfolgte in der Hauptsache nach dem schon von Thorpe und Young benutzten, später von Heusler weiter ausgebildeten Verfahren. Schon früher wurde im hiesigen Laboratorium die ungefähre Gesamtmenge der Olefine durch Absorption mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt und in den leichten Theilen zu 37 pCt. gefunden. Da nun aber gegen diese Methode mit Recht der Einwand von Polymerationswirkungen durch die Schwefelsäure und damit der Ungenauigkeit erhoben werden konnte, haben wir die Versuche mit den unter 75°, von 75—100°, 100—125°, 125—150° und 150—175° siedenden Theilen des Thrandruckdestillates unter Anwendung der Bromirungsmethode wiederholt.

Die einzelnen Fractionen wurden mit etwas wasserfreiem Aether oder Schwefelkohlenstoff verdünnt, stark abgekühlt und mit in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom aus der Bürette so lange versetzt, als die Farbe noch rasch verschwand. Noch etwas überschüssiges freies Brom liess sich leicht durch einen Luftstrom entfernen, worauf das Ganze mit Wasserdampf destillirt wurde. Nachdem die leichten, auf Wasser schwimmenden Theile übergetrieben waren, wurden die schweren Bromide getrennt aufgefangen und mit denselben die Wasserdampfdestillation zur möglichst völligen Abscheidung nicht bromirter Kohlenwasserstoffe noch zweimal wiederholt. Die zur Bindung der Olefine verwendeten Brom-Mengen waren:

für Fraction	42—75°	75—100°	100—125°	125—150°	150—175°
Angewandte Menge	118	208	300	221	101 g
Verbrauchtes Brom	64.8	120.6	157.6	107	45.6 »
Entsprechend in pCt.	29 Hexylen	30 Hexylen	32 Heptylen	34 Octylen	35.5 Nonylen
oder	—	35 Heptylen	37 Octylen	38 Nonylen	39 Decylen.

Hieraus ist zunächst ersichtlich, dass die Methode der Bestimmung der Olefine mittelst Brom doch annähernd dieselben Resultate ergiebt, wie die mit Schwefelsäure (im Mittel 37 pCt.). Ferner zeigt sich, in Uebereinstimmung mit den durch Zersetzung schwerer Oele erhaltenen Resultate, dass die Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt der Oele relativ zunimmt.

Die in oben beschriebener Weise getrennten rohen Bromide wurden getrocknet und im Vacuum-Apparat bei 10—12 mm rectificirt, wobei indessen auch bei wiederholter Rectification Fractionen nur in weiteren Grenzen erhalten werden konnten. Specifisches Gewicht und Zusammensetzung dieser Fractionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	42—50°	50—60°	60—70°	70—80°	80—86°
Spec. Gew. (15°)	1.6427	1.5821	1.5563	1.5249	1.5114
Br	67.66	65.22	63.96	62.71	61.64
C	—	30.07	—	32.23	—
H	—	5.02	—	5.41	—
		95—105°	112—125°	125—132°	

Spec. Gew. (15°)	1.4685	1.4268	1.4120
Br	59.86	57.07	56.20
C	34.34	—	—
H	5.57	—	—

Fraction 125/132° zeigte schon starke Abspaltung von Bromwasserstoff.

Berechnete Zusammensetzung der Dibromide von

	Amylen	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen
Br	69.5	65.57	62.00	58.83	55.94
C	—	29.51	32.55	35.29	37.76
H	—	4.92	5.45	5.88	6.29.

Man ersieht, dass Fraction 50/60° ziemlich genau einem Hexylenbromid, Fraction 70/80° einem Heptylenbromid entspricht. Die übrigen Fractionen scheinen Gemische von höheren und niederen homologen Olefinbromiden zu sein.

Der Nachweis der Naphtene durch die bei anderen Oelen benutzte Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens führte hier zu keinem sicheren Resultate; wir blieben deshalb darauf angewiesen, die Anwesenheit der Naphtene nach dem Vorgange Krämer's und Heßler's aus der Zusammensetzung bestimmt siedender Fractionen zu constatiren, aus denen durch vorherige kalte Behandlung mit Brom und Abdestilliren der flüchtigeren unangegriffenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf die Olefine, alsdann mit Schwefelsäure und mit Salpeterschwefelsäure, sowie des Restes der dabei gebildeten Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt waren. Die dann noch mit Sodalösung gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Oele wurden mittelst Dephlegmators fractionirt und dann wie folgt näher bestimmt.

	Fraction 68.5—69.5°	78—80°	98—99°	123—124°
Spec. Gew. (15°)	0.6752	0.6805	0.6985	0.7170
C	83.98	84.15	84.44	84.56 pCt.
H	16.23	16.10	15.65	15.58 „
	Fraction 149.5—150.5°		160—162°	
Spec. Gew. (15°)	0.7215		0.7328	
C	84.66		84.67 pCt.	
H	15.43		15.48 „	

Die Naphtene weisen insgesamt C = 85.71, H = 14.29 pCt. auf, die Paraffine dagegen:

	Hexan (63°)	Heptan (98°)	Octan (125°)	Nonan (150°)	Dekan (175°)
C	83.72	84.21	84.37	84.40	84.51
H	16.28	15.79	15.63	15.50	15.49.
					15.5*

Zunächst zeigen zunehmender Kohlenstoff und abnehmender Wasserstoff mit steigendem Siedepunkt sowie auch die den entsprechend siedenden Paraffinen nahe kommende elementare Zusammensetzung, dass die obigen Fractionen — wie schon früher constatirt — in der Hauptsache aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen bestehen, indessen deutet der durchweg etwas höher gefundene Kohlenstoff und niedrigere Wasserstoff, während im gewöhnlichen Gang der Analysen eher das umgekehrte der Fall ist, doch auf die Anwesenheit der Naphtene. Um diese in reinem Zustande zu isoliren, wären erheblich grössere Mengen Ueberdruckdestillates von Fett erforderlich, als sie uns bei der Schwierigkeit seiner Herstellung zur Verfügung stehen.

Dagegen konnten die Benzolkohlenwasserstoffe in dem Druckdestillate des Thrans mit Sicherheit nachgewiesen werden: Benzol in der Fraction 76/83° durch Nitriren — wobei deutlich der Geruch nach Nitrobenzol auftrat —, alsdann Reduction zu Anilin und die Chlorkalkprobe, sowie durch Ueberführung des Anilins in Benzylidenanilid (gef. Schm. 44°) und in Acetanilid (Schm. 113°); Toluol in der Fraction 106 — 114° durch Nitriren (als 2.4 Dinitrotoluol (Schm. 70°); *m*-Xylol als Trinitrometaxylol (Schm. 178°) in Fraction 130/138°, während für die Anwesenheit von Mesitylen und Pseudocumol nur die Bildung eines, immerhin charakteristischen, Mischproductes der beiden Trinitroderivate (Schm. 170°) beim Nitriren der Fraction 160/169° spricht.

Zusammengenommen mit den früher publicirten Resultaten sind somit in den Producten der Druckdestillation des Thrans Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe (flüssige und feste), der Aethylenreihe und der Benzolreihe mit Sicherheit, Naphtene als höchst wahrscheinlich nachgewiesen und da sich bei unseren Versuchen reine Glyceride und andere Fette und Oele im Allgemeinen gerade so verhielten wie der Fischthran, so darf die Reaction als eine allgemeine für alle Fettstoffe gelten. Nicht ohne allgemeineres Interesse ist die Bildung cyklicher Kohlenwasserstoffe, zumal der Benzolreihe, aus Fettstoffen bei relativ so niedriger Temperatur.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium.

424. W. Autenrieth: Ueber die »Phosphorylirung« der Phenole.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.)

Die Phosphorsäureester der Phenole, besonders die Abkömmlinge des Phenols, der Kresole und Naphtole sind schon öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Dieselben wurden stets durch mehrstündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid dargestellt. Das Triphenylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , ist neben Monochlorbenzol von Scrugham<sup>1)</sup> 1854 durch starkes Erhitzen von Phenol und Phosphorpentachlorid zuerst erhalten worden. Glutz<sup>2)</sup>, welcher den Versuch von Scrugham wiederholte, führt später an, dass er bei der Destillation von gleichen Molekülen Phenol und Phosphorpentachlorid Monochlorbenzol und einen beträchtlichen Rückstand erhalten habe, der aus Triphenylphosphat, Di- und Monophenylphosphorsäurechlorid bestehe. G. Jacobsen<sup>3)</sup> hat zum ersten Mal Phosphoroxychlorid auf Phenol einwirken lassen, und zwar im Verhältnisse von 1 Mol. des ersteren auf mehrere Moleküle des letzteren; durch mehrstündiges Erhitzen der beiden Stoffe unter Rückfluss und darauf folgende fractionirte Destillation hat derselbe Monophenylphosphorsäurechlorid,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ , Diphenylphosphorsäurechlorid,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , u. Triphenylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , erhalten und durch Zersetzung des ersteren Chlorids mit Wasser die Monophenylphosphorsäure,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$ , und aus dem zweiten Chlorid die Diphenylphosphorsäure,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ , dargestellt.

R. Heim<sup>4)</sup> hat später durch mehrstündiges Kochen (10 bis 20 Stunden) von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) mit Phenol (4 Mol.) das Triphenylphosphat in guter Ausbeute erhalten und nach demselben Verfahren die Kresyl- und Naphtyl-Phosphate isolirt.

E. Kreysler<sup>5)</sup> hat kurze Zeit später nach der von Jacobsen und Heim (l. c.) eingeschlagenen Methode eine ganze Reihe von neutralen aromatischen Phosphaten dargestellt und dieselben als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Nitrilen benutzt, welche aus den Phosphaten mit Cyankalium entstehen.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 92, 316.

<sup>2)</sup> Ann. der Chemie 143, 181.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 8, 1519.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 1710.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 18, 1710.

Anschütz und Emery<sup>1)</sup> lehrten das Triphenylphosphat auf einem neuen Wege darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Triphenylphosphorsäuredichlorides  $\text{PCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  mit Wasser.

Von grosser Bedeutung für die Gewinnung von Phosphorsäureabkömmlingen ist die Entdeckung der Chlor- und Oxychlor-Phosphine der aromatischen Reihe durch A. Michaëlis<sup>2)</sup> geworden.

Dieser Forscher erhält die Oxychlorphosphine durch 20- bis 30-stündiges Erhitzen der betreffenden Phenole mit Phosphoroxychlorid und gewinnt aus denselben die sog. Phosphinsäuren durch Zersetzen mit Wasser.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die isomeren  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren habe ich<sup>3)</sup> gefunden, dass deren Chloride mit Phenolen, Ammoniak und Aminbasen bei Gegenwart von Natronlauge im Ueberschusse gerade so leicht reagiren, wie das Benzoylchlorid; hierbei werden die entsprechenden Derivate der  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren mit fast quantitativer Ausbente erhalten. Dieses Verhalten war um so auffallender, als die beiden  $\beta$ -Chlorcrotonsäurechloride durch Wasser leicht und durch verdünnte Natronlauge momentan und geradezu stürmisch zerlegt werden, während ja das Benzoylchlorid gegen diese Agentien viel beständiger ist. Im Hinblick hierauf war zu erwarten, dass auch andere Säurechloride, ja selbst solche, die durch Lauge sehr leicht zersetzt werden, mit Phenolen und Aminbasen nach Art der eleganten Benzoylirungsmethode von Schotten-Baumann reagiren würden. Eine zu diesem Zwecke von mir ausgeführte Untersuchung hat ergeben, dass das Phosphoroxychlorid zu dieser Art von Säurechloriden gehört. Einwerthige Phenole und Naphtole, sowie deren Substitutionsproducte liefern beim tüchtigem Schütteln mit Phosphoroxychlorid und überschüssiger Natronlauge Phosphorsäureester. Diese »Phosphorylirung« der Phenole verläuft gerade so glatt, wie die Benzoylirung derselben und wird auch in der gleichen Weise ausgeführt. Man löst das betreffende Phenol in 10-procentiger Natronlauge auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und gutem Abkühlen etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen event. tropfenweise hinzu. Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaction der Flüssigkeit, die während der ganzen Operation eine stark alkalische sein muss. Hierbei erhält man stets zwei, meist leicht fassbare Phosphorsäurederivate des betreffenden Phenols, nämlich den neutralen Phosphorsäureester  $\text{PO}(\text{OR})_3$  und das Natriumsalz einer disubstituirten Phosphorsäure von der allgemeinen Formel  $(\text{RO})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ , wobei R einen beliebigen aromatischen Rest bedeuten soll.

<sup>1)</sup> Ann. der Chemie 258, 105.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2556 u. 2559.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1665.

Der neutrale Ester ist meist das Hauptproduct der Reaction, er entsteht fast immer in grösserer Menge als die disubstituirte Phosphorsäure. — Die Ausbeute an Tri- und Diderivat der Phosphorsäure ist meistens eine gute, manchmal verläuft die Phosphorylirung nahezu quantitativ.

Das neutrale Phosphat scheidet sich hierbei sofort aus, entweder als ein dickes, allmählich erstarrendes Oel, oder als eine weisse krümlige bis krystallinische Masse, die am besten mit Aether dem Reactionsproducte entzogen wird. Dieser hinterlässt beim Eindunsten das Phosphat häufig schon so rein, dass ein einmaliges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus einem Lösungsmittel, meist Alkohol, genügt, um ein analysenreines Product zu erhalten.

Nach der Entfernung des neutralen Phosphates mit Aether übersättigt man die wässrige alkalische Flüssigkeit stark mit verdünnter Salzsäure, wobei die disubstituirte Phosphorsäure  $(RO)_2PO.OH$  frei und häufig als weisser krystallinischer Niederschlag gefällt wird; oder man schüttelt die Säure mit Aether aus. Beigemengtes Phenol, das sich der Phosphorylirung entzogen hat, kann meist leicht beseitigt werden. Von den bis jetzt untersuchten Phosphorsäuren der Formel  $(RO)_2PO.OH$  zeigen die Diphenylphosphorsäure,  $(C_6H_5O)_2PO.OH$ , die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure,  $(ClC_6H_4O)_2PO.OH$ , die Di-*β*-Naphtylphosphorsäure,  $(C_{10}H_7O)_2PO.OH$ , und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphtylphosphorsäure,  $(ClC_{10}H_6O)_2PO.OH$ , das eigenthümliche Verhalten, dass sie aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Salzsäure (10 pCt. HCl) vollständig ausgefällt werden; das *p*-Chlorphenylderivat wird hierbei in glänzenden Blättchen und langen Krystallnadeln erhalten. Diese disubstituirten Phosphorsäuren sind gegen Wasser, verdünnte Säuren und wässrige verdünnte Alkalien sehr beständig; selbst bei längerem Kochen mit Wasser werden sie nicht merklich verseift. — Die Hydroxylgruppe dieser Säuren wird bei gelindem Erwärmen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid leicht durch Chlor ersetzt; die hierbei resultirenden Säurechloride geben beim Schütteln mit überschüssigem starkem Ammoniak die schön krystallisirenden Phosphorsäureamide:  $(RO)_2PO.NH_2$ .

Es ist mir aber bis jetzt nicht geglückt, aus diesen Amidn durch Abspaltung von Wasser die entsprechenden Phosphorsäurenitrile  $(RO)_2P:N$  darzustellen.

Die neutralen Phosphorsäureester werden beim Erhitzen mit 1 Aequivalent alkoholischer Kalilauge leicht verseift, indem unter Abspaltung von 1 Mol. des Phenols eine disubstituirte Phosphorsäure entsteht. Im Hinblick hierauf schien die Annahme berechtigt zu sein, dass diese Stoffe auch im lebenden thierischen Körper dieselbe partielle Verseifung erleiden würden oder selbst eine

vollständige Spaltung in Phenol und Phosphorsäure. Der Thierversuch hat dieser Annahme nicht entsprochen; Triphenyl-, Tri-*p*-kresyl-, Tri-*p*-chlorphenyl- und Tri- $\beta$ -naphtyl-Phosphat sind ganz ungiftige Stoffe, werden vom thierischen Organismus so gut wie nicht resorbirt, werden nicht gespalten und passiren somit fast unverändert den Darm. Verfüttert man einem kleinen Hunde mehrere Tage hindurch je 3g von einem dieser Phosphate, so tritt keine Vermehrung des Phenols und der Phosphorsäure im Harn ein und fast die ganze Menge des verfütterten Phosphates lässt sich aus den getrockneten Kothmassen mit Aether ausschütteln. Dieses Verhalten der aromatischen neutralen Phosphate ist um so auffallender, als andere Phenolester, wie das Salol, im Körper leicht gespalten werden; nach Einnahme von Salol zeigt der Harn die Eigenschaften des »Carbolharns«.

Die neutralen aromatischen Phosphate wirken nicht erheblich bacterientödtend, wie Versuche mit Fäulnisbakterien ergeben haben; diese Untersuchungen sind von Hrn. Dr. Korn, I. Assistenten am hiesigen hygienischen Institut, ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

#### Experimenteller Theil.

##### Triphenylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ,

wird mit guter Ausbeute beim Phosphoryliren der Carbonsäure erhalten; das Phosphat scheidet sich meist als ein dickes, farbloses Oel ab, das bei längerem Stehen in einer Kältemischung erstarrt. Gewöhnlich wurde der Ester der alkalischen, wässerigen Flüssigkeit mit Aether entzogen und der Aetherrückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Triphenylphosphat in schön ausgebildeten prismatischen Krystallen. Die Phosphorylirung der Carbonsäure lässt sich noch in sehr stark verdünnten Lösungen — 1 pCt. Carbolwasser — ausführen. Das erhaltene Triphenylphosphat zeigte die von Jacobsen, Heim und Rapp (l. c.) angegebenen Eigenschaften; nur fand ich einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 48—50°, als die genannten Autoren, welche den Schmelzpunkt des Triphenylphosphats zu 44—45° angeben.

Für die Bestimmung des Phosphors wurde die Substanz zunächst in der üblichen Weise mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel zusammengeschmolzen; hierbei trat aber, auch bei sehr vorsichtigem Eintragen der Masse in den Tiegel, eine so heftige, explosionsartige Reaction ein, dass stets mit erheblichen Verlusten gearbeitet wurde. Ich habe deshalb von der Schmelzmethode Abstand

genommen und bei dieser und den folgenden Phosphorbestimmungen die Methode von Carius angewandt, die mir auch gute Resultate geliefert hat; wie bei der Schwefelbestimmung, nach Carius wurden etwa 0.2 g Substanz mit 2 ccm rauchender Salpetersäure 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf etwa 200° bis 250° erhitzt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}PO_4$ .

Procente: C 66.25, H 4.60, P 9.54.

Gef. » » 65.70, » 4.77, » 8.92.

#### Diphenylphosphorsäure, $(C_6H_5O)_2PO.OH$ ,

entsteht immer bei der Phosphorylirung des Phenols und findet sich dann als Natriumsalz im Filtrat vom Triphenylphosphat, bezw. in der wässrigen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit vor, die beim Ausschütteln des Triderivates mit Aether zurückbleibt. Zur Darstellung der Diphenylphosphorsäure wird diese Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert, dann mit Natriumcarbonat im Ueberschusse versetzt und wiederholt mit Aether gut ausgeschüttelt, um das bei der Phosphorylirung unverändert gebliebene Phenol vollständig zu entfernen. Hierauf versetzt man die wässrige Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure und schüttelt öfters mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten einen farblosen, dicken Syrup, der auf Eis, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe alsbald zu einem Brei feiner Krystallnadeln erstarrt. Dieser Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst und die klare, eventuell filtrirte Lösung mit ziemlich viel Salzsäure versetzt; hierbei tritt zunächst eine milchige Trübung ein und bei längerem Stehenlassen in der Kälte scheiden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus reiner Diphenylphosphorsäure bestehen. Die Analyse dieser Krystallblättchen lieferte die folgenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}PO_4$ .

Procente: C 57.60, H 4.40.

Gef. » » 57.16, » 4.51.

Die Phosphorylirung des Phenols ergiebt stets eine bessere Ausbeute an Triderivat, als an Diphenylphosphorsäure, auch wenn man die Reaction in sehr stark alkalischer Lösung ausführt. Bei einem solchen Versuche wurden 30 g Triphenylphosphat und 11 g Diphenylphosphorsäure erhalten. Monophenylphosphorsäure konnte hierbei niemals nachgewiesen werden.

Die Diphenylphosphorsäure ist schon wiederholt von verschiedenen Forschern untersucht worden; G. Jacobsen<sup>1)</sup> hat die Säure durch Zerlegung des Diphenylphosphorsäurechlorides  $(C_6H_5O)_2PO.Cl$  mit Wasser erhalten und beschreibt sie als ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1522.

die Flüssigkeit, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. — Rapp<sup>1)</sup> erhielt die Säure aus ätherischer Lösung ebenfalls ölförmig, konnte dieselbe aber durch Zusatz von Krystallen des Natriumsalzes der Säure theilweise zum Krystallisiren bringen. — Entgegen diesen Angaben habe ich gefunden, dass sich die Diphenylphosphorsäure durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, so wird die Säure leicht im schön krystallisirten Zustande erhalten; wenn aber die Säure mit Phenol verunreinigt ist, so krystallisirt sie nur schwer.

Rapp (l. c.) giebt ferner an, dass die Diphenylphosphorsäure in Wasser unlöslich sei; diese Angabe ist unrichtig, denn eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass bei mittlerer Temperatur 1 Theil Säure von 35 Theilen Wasser gelöst wird; in heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, ebenso wird sie von Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Versetzt man die kalt bereitete, wässrige Lösung der Säure mit Salzsäure bis zur milchigen Färbung, so krystallisirt die Diphenylphosphorsäure in Blättchen fast vollständig aus.

Die reine Diphenylphosphorsäure schmilzt bei 61—62°; Rapp hat den Schmelzpunkt zu 56° angegeben.

#### Tri-*p*-Kresylphosphat, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$ ,

wurde beim Phosphoryliren von *p*-Kresol neben Di-*p*-Kresylphosphorsäure,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ , erhalten und dem Reactionsproducte mit Aether entzogen. Dieser hinterlässt beim Eindunsten eine dicke, allmählich erstarrende Masse, die zweckmässig aus Alkohol unkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Tri-*p*-Kresylphosphat in langen, weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 77—78°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{PO}_4$ .

Procente: P 8.41.

Gef. » » 7.98.

Aus der alkalisch reagirenden wässrigen Flüssigkeit, welche nach dem Ausschütteln des Tri-*p*-Kresylphosphates mit Aether hinterbleibt, wurde nach den für die Darstellung der Diphenylphosphorsäure gemachten Angaben die Di-*p*-Kresylphosphorsäure,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ , isolirt. Ein Theil der erhaltenen Säure wurde in ihr schön krystallisirendes Amid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gelinde erwärmt und das hierbei resultirende dicke, bräunlich gefärbte Oel direct mit starkem Ammoniak geschüttelt, ohne das Chlorid,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{Cl}$ , vorher rein abgeschieden zu haben.

Die mit Ammoniak erhaltene weisse, krystallinische Masse lieferte beim Umrösten aus verdünntem Alkohol perlmutterglänzende

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 224, 158.

Blättchen vom Schmp.  $146^{\circ}$ , die nach dem Ergebnisse der Analyse aus reinem

Di-*p*-Kresylphosphorsäureamid,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{NH}_2$  bestanden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{PNO}_2$ .

Procente: C 60.64, H 5.77, N 5.05.

Gef. » » 60.12, » 6.02, » 5.88.

Das Di-*p*-kresylphosphorsäureamid ist in Wasser fast unlöslich, in Chloroform, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Tri-*p*-Chlorphenylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ .

Das *p*-Chlorphenol lässt sich leicht und vollständig phosphoryliren; hierbei erhält man in recht befriedigender Ausbeute die beiden schön krystallisirenden Stoffe Tri-*p*-Chlorphenylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ , und Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure,  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$ . Aus dem Reactionsproducte scheidet sich der neutrale Ester sofort als weisse, krümliche Masse aus, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird; hierbei gewinnt man das Trichlorphenylphosphat in feinen, glänzenden Krystallnadeln.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{PO}_4$ .

Procente: C 50.32, H 2.8, P 7.2.

Gef. » » 50.52, » 3.2, » 6.6.

Das Tri-*p*-Chlorphenylphosphat schmilzt bei  $99-100^{\circ}$ , ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht löslich; von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge wird 1 Mol. Chlorphenol abgespalten unter Bildung von Dichlorphenylphosphorsäure.

Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure,  $(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PO} \cdot \text{OH}$ .

Uebersättigt man das klare, alkalisch reagirende Filtrat vom Tri-*p*-Chlorphenylphosphat (s. dieses) stark mit verdünnter Salzsäure und lässt längere Zeit in der Kälte stehen, so scheiden sich reichlich Krystallnadeln und Blättchen aus, die noch mit *p*-Chlorphenol durchtränkt sind. Dieselben werden zur weiteren Reinigung mit ziemlich viel Wasser einige Zeit gekocht, um das Chlorphenol zu verflüchtigen, dann wird das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure einige Tage stehen gelassen. Hierbei scheidet sich die Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in glänzenden Nadeln und Blättchen aus.

Auch durch Verseifung des Tri-*p*-Chlorphenylphosphates lässt sich die Säure leicht darstellen. Man erhitzt das Triderivat mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol, nimmt den Rück-

stand in Wasser auf und versetzt das klare Filtrat mit viel verdünnter Salzsäure. Auch hierbei wird zunächst eine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure erhalten, die mit *p*-Chlorphenol verunreinigt ist; letzteres kann auch im Dampfströme abdestillirt werden, wobei die Säure nur eine geringe Zersetzung erleidet. Oder man stellt das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz der Säure dar, lässt dieses krystallisiren und zerlegt die Krystalle mit Salzsäure; Natriumchlorphenylat bleibt beim Umkrystallisiren des Natriumsalzes der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure in Lösung.

Die reine Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure bildet glänzende farblose Blättchen und Nadeln, die bei 126—127° schmelzen und von kaltem Wasser wenig, von heissem Wasser reichlich gelöst werden.

Die Säure ist in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Die wässrige Lösung der Säure verhält sich gegen verdünnte Salzsäure wie die der Diphenylphosphorsäure.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Cl_2PO_4$ .

Procente: C 45.17, H 2.82, P 9.72.

Gef. » » 45.37, » 3.00, » 9.23.

Von den Salzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz bemerkenswerth, das aus Wasser oder verdünnter Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol jedoch leicht löslich.

Von dem bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salz wurde das Natrium als Sulfat bestimmt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Cl_2PO_4Na$ .

Procente: Na 6.73.

Gef. » » 7.42.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäurechlorid,  $(ClC_6H_4O)_2PO.Cl$ , entsteht bei gelindem Erhitzen der Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid. In der Kälte findet so gut wie keine Einwirkung statt, erwärmt man alsdann auf dem Wasserbade, so wird unter Zusammenschmelzen der Mischung reichlich Chlorwasserstoff frei. Lässt man nach Beendigung der Reaction erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Die Reindarstellung des Chlorides wurde nicht angestrebt; es wurde sofort in das Amid übergeführt, indem es in kleinen Portionen unter Abkühlen mit starkem Ammoniak kräftig geschüttelt wurde; hierbei entstand ein reichlicher weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen beim Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende Blättchen lieferte, die nach der Analyse aus Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid,  $(ClC_6H_4O)_2PO.NH_2$ , bestanden haben.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}Cl_2PO_2$ .

Procente: C 45.31, H 3.14, N 4.41.

Gef. » » 45.03, » 3.42, » 4.46.

Das Di-*p*-Chlorphenylphosphorsäureamid schmilzt bei 152° und wird von Wasser fast nicht, von Aether, Chloroform und heissem Alkohol ziemlich leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist es ziemlich beständig.

Tri- $\beta$ -Naphthylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$  ( $\beta$ .)

Schüttelt man eine Auflösung von  $\beta$ -Naphthol (3 Mol.) in 10-procentiger Natronlauge unter Abkühlen mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphoroxchlorid (1 Mol.), so entsteht als Hauptproduct Tri- $\beta$ -naphthylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$ , und in geringerer Menge Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäure,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ . Fast alles Naphthol wird in eines dieser Phosphorsäurederivate übergeführt. Dem Reactionsproducte entzieht man das Trinaphthylphosphat durch wiederholtes Ausschütteln mit grösseren Mengen Aether; durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol wird es in glänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 111° erhalten. Es zeigte die von Heim (l. c.) angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{PO}_4$ .

Procente: P 6.51.

Gef. » » 6.10.

Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäure,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}\cdot\text{OH}$ .

Versetzt man die wässrige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der man mit Aether das Trinaphthylphosphat vollständig ausgeschüttelt hat, mit verdünnter Salzsäure in starkem Ueberschuss, so entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, der im Wesentlichen aus Di- $\beta$ -naphthylphosphorsäure und geringen Mengen  $\beta$ -Naphthol besteht. Zur Reindarstellung der Säure wird der abfiltrirte Niederschlag in heisser Natronlauge gelöst; beim Erkalten krystallisirt dann das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäure in glänzenden Blättchen aus, während das Natrium- $\beta$ -naphthylat in Lösung bleibt. Das Natriumsalz der Säure wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen aus Chloroform umkrystallisirt. Hierbei gewinnt man die Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäure in schön ausgebildeten, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 147—148°.

Auch aus dem Tri- $\beta$ -naphthylphosphat lässt sich die Säure durch einstündiges Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge darstellen und nach dem obigem Verfahren leicht rein erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{PO}_4$ .

Procente: C 68.57, H 4.28, P 8.86.

Gef. » » 68.58, » 4.53, » 8.23.

Die Di- $\beta$ -naphthylphosphorsäure wird von Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, von Aether nur schwer gelöst; in kaltem Wasser ist die Säure nur wenig löslich; eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass 0.2 g Säure von 500 ccm Wasser von 15° gelöst werden. Von kochendem Wasser wird sie aber reichlich aufgenommen. Aus der wässrigen Lösung wird die Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäure durch viel verdünnte Salzsäure vollständig ausgefällt; sie verhält sich demnach wie die Di- $p$ -Chlorphenylphosphorsäure und die Diphenylphosphorsäure. — Wird die Säure längere Zeit auf 180° bis 200° erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein; unter Dunkelfärbung sublimirt Naphtol weg, und es lässt sich aus dem Rückstande eine sehr hoch schmelzende Substanz isoliren, die bis jetzt noch nicht analysenrein erhalten wurde.

Von den Salzen der Di- $\beta$ -naphthylphosphorsäure ist besonders das Natriumsalz charakteristisch, welches aus Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt; es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in Natronlauge fast unlöslich. Mit Phosphorpentachlorid liefert die Säure das

Di- $\beta$ -Naphthylphosphorylchlorid,  $(C_{10}H_7O)_2PO.Cl$ ,  
das beim Schütteln mit überchüssigem starkem Ammoniak leicht in das

Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäureamid,  $(C_{10}H_7O)_2PO.NH_2$ ,  
übergeführt werden kann; wird der hierbei entstandene weisse, krystallinische Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man das Amid in glänzenden leichten Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}PNO_2$ .

Procente: C 68.75, H 4.76, N 4.01.

Gef. » » 68.00, » 4.63, » 4.40.

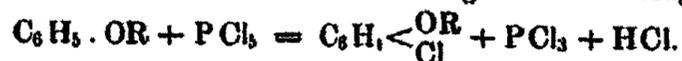
Das Di- $\beta$ -Naphthylphosphorsäureamid schmilzt bei 215°, ist in Wasser fast unlöslich, wird aber von heissem Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst. Gegen wässrige Alkalien ist das Amid ziemlich beständig.

Tri-(1)-Chlor-(2)-Naphthylphosphat,  $PO(OC_{10}H_6Cl)_3$ .

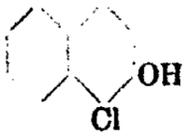
Das (1)-Chlor-(2)-Naphtol habe ich durch Erhitzen des (1)-Chlor-(2)-Naphtolmethyläthers, von dem mir von einer früheren Darstellung her noch eine grössere Menge zur Verfügung stand, mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr dargestellt. — Wie ich<sup>1)</sup> früher gefunden habe, gilt die Gesetzmässigkeit, dass Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether stets chlorirend wirkt, so dass im Benzolkern chlorirte Aether neben

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 232, Heft I.

Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff entstehen; diese Reactionen verlaufen stets im Sinne der folgenden Gleichung:



Besonders der  $\beta$ -Naphtholmethyläther reagirt äusserst leicht mit Phosphorpentachlorid; man erhält den (1)-Chlor-(2)-Naphtholmethyläther mit fast theoretischer Ausbeute. Wird dieser Aether mit Salzsäure gespalten, so erhält man ein Chlornaphthol vom Schmp. 70°, welches mit dem von Clève<sup>1)</sup> und Zincke<sup>2)</sup> durch directe Chlorirung des  $\beta$ -Naphthols erhaltenen und von denselben

als (1)-Chlor-(2)-Naphthol, , erkanntes Derivat identisch ist.

Dieses Chlornaphthol lässt sich leicht phosphoryliren; aus dem Reactionsproduct konnten das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphat,  $\text{PO}(\text{OC}_{10}\text{H}_7\text{Cl})_3$ , und die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure isolirt werden. — Die alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher der neutrale Ester und das schwer lösliche Natriumsalz der disubstituirten Phosphorsäure suspendirt sind, wird wiederholt mit grösseren Mengen Aether ausgeschüttelt; dieser hinterlässt dann beim Eindunsten den neutralen Ester, der durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 152° erhalten wird.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{PO}_4$ .

Procente: N 62.15, H 3.10, P 5.35.

Gef. » » 61.92, » 3.42, » 4.82.

Das Tri-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphat ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem und heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, wird aber von Chloroform leicht aufgenommen. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln.

Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure,  
 $(\text{Cl C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2 \text{PO} \cdot \text{OH}$ ,

wird aus der alkalischen Flüssigkeit, nach Entfernung des Tri-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphates (s. dieses) mit Aether, durch verdünnte Salzsäure im Ueberschusse als weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln vom Schmp. 251° erhalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{PO}_4$ .

Procente: C 57.3, H 3.10.

Gef. » » 57.5, » 3.53.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 895.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 3384.

Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig und in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich. Lässt man die kochend heisse, wässrige Lösung der Säure abkühlen, so tritt kaum eine Trübung ein; fügt man aber verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht alsbald ein weisser krystallinischer Niederschlag. Die Di-(1)-Chlor-(2)-naphthylphosphorsäure verhält sich demnach gegen Salzsäure wie die anderen beschriebenen Säuren von der Zusammensetzung  $(RO)_2 PO \cdot OH$ .

Tri- $\alpha$ -naphthylphosphat,  $PO(OC_{10}H_7)_3 (a)$ ,

entsteht in befriedigender Ausbeute beim Schütteln der alkalischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol mit Phosphoroxchlorid und wird durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol rein erhalten. Es bildet dann glänzende Krystallnadeln, die bei  $145^\circ$  schmelzen und in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{21}PO_4$ .

Procente: P 6.51.  
Gef. » » 6.03.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der beschriebenen Phosphorsäurederivate mit einander, so findet man die Gesetzmässigkeit, dass die neutralen Ester niedriger schmelzen, als die entsprechenden disubstituirten Phosphorsäuren, und diese wieder niedriger, als ihre Amide. Zur besseren Vergleichung der Schmelzpunkte gebe ich die folgende Zusammenstellung:

		Schmp.
Triphenylphosphat,	$PO(OC_6H_5)_3$	$48^\circ$
Diphenylphosphorsäure,	$(C_6H_5O)_2PO \cdot OH$	$61^\circ$
» -amid,	$(C_6H_5O)_2PO \cdot NH_2$	$148^\circ$
Tri- <i>p</i> -chlorphenylphosphat,	$PO(OC_6H_4Cl)_3$	$99^\circ$
Di- <i>p</i> -chlorphenylphosphorsäure,	$(ClC_6H_4O)_2PO \cdot OH$	$126^\circ$
» -amid,	$(ClC_6H_4O)_2PO \cdot NH_2$	$153^\circ$
Tri- $\beta$ -naphthylphosphat,	$PO(OC_{10}H_7)_3$	$111^\circ$
Di- $\beta$ -naphthylphosphorsäure,	$(C_{10}H_7O)_2PO \cdot OH$	$146^\circ$
» -amid,	$(C_{10}H_7O)_2PO \cdot NH_2$	$215^\circ$
Tri- <i>p</i> -kresylphosphat,	$PO(OC_7H_7)_3$	$77^\circ$
Di- <i>p</i> -kresylphosphorsäure,	$(C_7H_7O)_2PO \cdot OH$	?
» -amid,	$(C_7H_7O)_2PO \cdot NH_2$	$138^\circ$
Tri-(1)-chlor-(2)-naphthylphosphat,	$PO(OC_{10}H_6Cl)$	$152^\circ$
Di-(1)-chlor-(2)-naphthylphosphorsäure,	$(ClC_{10}H_6O)_2PO \cdot OH$	$257^\circ$
» -amid,	$(ClC_{10}H_6O)_2PO \cdot NH_2$	?

Hrn. Apotheker Fr. Guir, der verschiedene der beschriebenen Versuche für mich ausgeführt hat, danke ich für seine vorzügliche Unterstützung bestens.

Freiburg i/Br., Universitätslaboratorium von Prof. H. Kiliani.

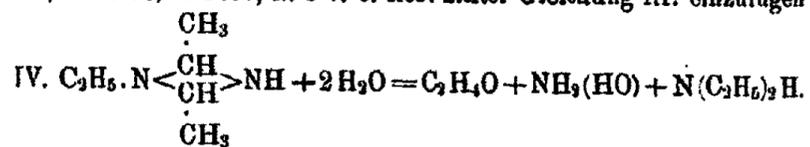
#### Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 14, S. 1979, Z. 11 v. o. lies: hinter »löst« einzuschalten  
»nach Zusatz von 0.5 pCt. Soda«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 26 v. o. lies: »Plautamour« statt »Plautamon«.

» 30, Heft 14, S. 1980, Z. 5 v. u. lies: »Aethylester« statt »Methyl-  
ester«.

» 30, Heft 14, S. 2057, Z. 5 v. o. lies: hinter Gleichung III. einzufügen



» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 3 v. o. lies:

$$\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - x - \xi} = x \quad \text{statt} \quad \frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = x.$$

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 6 v. o. lies: »x« statt »K«.

» 30, Heft 14, S. 2077, Z. 12 v. u. lies:

$$\frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{(b+x)} - K \frac{(a-x)^2}{(b+x)} \quad \text{statt} \quad \frac{dx}{dt} = kx \frac{(a-x)^2}{\sigma+x} = K \frac{(a-x)^2}{\sigma+x}.$$

Jahrgang 30, Heft 14, S. 2078, Z. 6 v. o. lies:  $\frac{d_1}{d_2}$  statt  $\frac{d_2}{d_1}$ .



## Sitzung vom 25. October 1897.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft wiederum den Tod mehrerer auswärtiger Mitglieder zu beklagen habe. Am 14. October starb nach schwerem Leiden

### RUDOLF HEIDENHAIN,

der verdiente Vertreter der Physiologie an der Breslauer Universität, geboren am 29. Januar 1834 zu Marienwerder in Westpreussen. Sein Schüler und Freund, Hr. Professor F. Röhmnn in Breslau, hat dem Secretariat den folgenden Nachruf eingesandt.

»Es kann nicht die Aufgabe sein, an diesem Orte ein Lebensbild dieses Mannes zu entrollen, der gleich bedeutend als Forscher und Lehrer während fast vier Decennien eine führende Stellung in seiner Wissenschaft einnahm. Nur in kurzen Zügen sollen Heidenhain's Beziehungen zur Chemie skizzirt werden.

Eines der Hauptverdienste von Heidenhain ist, dass er einer einseitigen mechanischen Auffassung der Drüsenfunctionen entgegentrat. Während C. Ludwig und seine Schüler in werthvollen Arbeiten die Vorgänge der Absonderung und Aufsaugung im lebenden Körper vielfach nur auf die einfachen physikalischen Gesetze der Filtration und Osmose zurückzuführen suchten, bemühte sich Heidenhain stets zu beweisen, dass sich jene Erscheinungen in Wirklichkeit niemals in so einfacher Weise erklären lassen. Heidenhain leugnet aber durchaus nicht die Bedeutung physikalischer Vorgänge für Secretion und Resorption. Nach ihm ist es die »active Thätigkeit der Drüsenzellen«, durch welche z. B. von den Speicheldrüsen der Speichel mit seinen Salzen und dem diastatischen Ferment oder von der Niere der Harn mit seinen festen Bestandtheilen abgesondert wird, oder durch welche aus dem Darm die Verdauungsproducte aufgenommen werden. Heidenhain war weit entfernt, hierbei an irgend welche eigenartigen Kräfte, etwa an eine Art Lebenskraft, zu denken.

Er sah in dem Ausdruck »Lebensthätigkeit« nur eine kurze Bezeichnung für die Summe der physikalischen und vor allem auch chemischen Vorgänge, welche sich in den Zellen abspielen. Im Zusammenhange mit diesen Vorgängen steht die wechselnde Zusammensetzung der Secrete, deren Abhängigkeit von Ruhe und Thätigkeit der Drüsen Heidenhain eine besondere Beachtung schenkte. Bei Untersuchungen, die sich hierauf bezogen, kamen vielfach die einfachsten chemischen Methoden zur Anwendung: Trockenrückstandsbestimmungen, Bestimmung des Gehalts an anorganischer und organischer Substanz, Bestimmung von Chlor, Zucker u. A. Gern erinnerte er sich, wenn er diese häufig recht mühseligen Versuche mit nie ermüdender Geduld und Gewissenhaftigkeit ausführte, daran, dass er seine chemische Ausbildung von Heintz empfing, in dessen Laboratorium er während seiner Studienzeit in Halle (1852–1854) zwei Semester gearbeitet hatte. In andern Fällen wurde der Fermentgehalt der Secrete verglichen. Bei solchen Versuchen wurde von Grützner eine einfache und elegante Methode zum Vergleich verschiedener Pepsinmengen gefunden und machte Heidenhain selbst die schöne Entdeckung, dass das Eiweiss verdauende Ferment der Bauchspeicheldrüsen, das Trypsin, in der Drüse nicht als solches, sondern in Form eines Zymogens enthalten ist, aus welchem es sich durch gewisse Eingriffe erzeugen lässt.

Sehr früh erkannte Heidenhain die Bedeutung, welche die physikalische Chemie für die Physiologie und besonders für die Lehre der Secretion und Resorption besitzt. Seine letzten Arbeiten zeigen, wie eingehend und gründlich er sich mit den neueren Untersuchungen über Osmose beschäftigt hat. Hunderte von Gefrierpunktsbestimmungen wurden ausgeführt, um festzustellen, welchen Antheil die Osmose an den Erscheinungen der Resorption hat.

Bei seinen Untersuchungen über die Lymphbildung entdeckte Heidenhain, dass es Stoffe giebt, welche, in die Blutbahn eingespritzt, in charakteristischer Weise die Menge und die Zusammensetzung der Lymphe, also derjenigen Flüssigkeit, welche die Zellen der Organe umspült, beeinflussen. Er fand solche Stoffe, ausser in verschiedenen Peptonpräparaten, auch in Extracten von Krebsmuskeln und Anodonten und bemühte sich gelegentlich, diese bisher ganz unbekanntes Substanzen in möglichst reinem Zustande darzustellen.

Eine Reihe anderer Berührungspunkte mit der Chemie ergab sich durch die zahlreichen mikroskopischen Arbeiten Heidenhain's, sei es nun, dass er die mit dem Auge erkennbaren Veränderungen studirte, welche die Zellen der verschiedenen Drüsen in Ruhe und Thätigkeit zeigen, sei es, dass er die Bahnen verfolgte, welche das Fett der Nahrung bei seiner Aufsaugung im Darne nimmt, oder dass er die Ausscheidungswege der festen Stoffe in der Niere durch Ein-

spritzung gefärbter Substanzen in die Blutbahn bestimmte. Hier wurden die verschiedensten Methoden Anderer zum Härten und Färben der Organe probirt und neue gefunden.

Erwähnt sei auch, dass er in einer bedeutungsvollen Arbeit über mechanische Leistung, Wärmeentwicklung und Stoffumsatz bei der Muskelthätigkeit unter Anderem den Nachweis lieferte, dass die Menge der Säure, welche sich im thätigen Muskel bildet, in Beziehung zur Grösse der geleisteten Arbeit steht.

Heidenhain verfolgte, wie vielleicht nur sehr wenige, mit grösstem Fleisse die Literatur der gesammten Physiologie. Auch die wichtigeren physiologisch-chemischen Arbeiten las und excerpirt er für das Colleg auf das Sorgfältigste. Die sich über 3 Wochen erstreckende chemische Einleitung, welche er zu Beginn eines jeden Sommersemesters gab, war lange Zeit das Einzige, was die Mediciner Breslau's von organischer Chemie hörten. Zur Zeit als Löwig noch »nach den alten Formeln« vortrug, hatte Heidenhain sich mit den Elementen der modernen organischen Chemie vertraut gemacht. Den neueren chemischen Arbeiten zu folgen, fand auch er nicht mehr die Musse.

In seiner Stellung zur Frage, ob der physiologischen Chemie neben der Physiologie ein selbstständiger Platz einzuräumen sei, war allmählich eine Aenderung eingetreten. Anfangs war er der Meinung, dass eine Trennung der physiologischen Chemie von der Physiologie nicht im Interesse der biologischen Forschung läge. Später aber brach sich bei ihm immer mehr die Ueberzeugung Bahn, dass sowohl für den Unterricht wie für die Forschung selbstständige Laboratorien der physiologischen Chemie zu schaffen seien.

War Heidenhain auch selbst kein Chemiker, alle diejenigen, welche mit chemischen Hilfsmitteln den Problemen des Lebens näher zu kommen suchen, werden auch auf die Arbeiten dieses ebenso scharfsinnigen, wie gründlichen und vielseitigen Forschers hingewiesen werden.«

Der Vorsitzende theilt ferner mit, dass am 2. October zu Hamburg

## HUGO GILBERT

gestorben ist. Derselbe wurde 1847 in dem weimarischen Städtchen Magdala geboren und kam 1873, nachdem er die pharmaceutische Staatsprüfung und das Doctor-Examen abgelegt hatte, nach Hamburg. Hier übernahm er bald die Leitung der Güssefeld'schen Schwefelsäure- und Dünger-Fabrik und war gleichzeitig als vereidigter Handels-Chemiker thätig. Um das wissenschaftliche Leben Hamburg's hat sich

Gilbert hervorragende Verdienste erworben; aber auch in weiteren Kreisen ist er durch Untersuchungen, welche die Analyse der Phosphate und andere analytische Gegenstände, sowie das Vorkommen von Jod in Phosphaten betreffen, bekannt geworden.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHra.:

Goldsobel, Dr. A. G., Tankastr. 12, Warschau (durch C. Liebermann und H. Finkenbeiner);

Alefeld, Fr., Landwirtschaftliche Versuchstation, Marburg (durch R. Schenck und Th. Zincke);

Ahrens, Dr. C., Deichstr. 2, Hamburg (durch M. Dennstedt und M. Schöpff);

Ihrig, Hermann, Magdeburgerstr. 22, } Berlin (durch A.  
Cramer, Willi, Lützow-Ufer 22, } Rosenheim und  
R. J. Meyer);

Ermen, W. F., Emmanuel College, Cambridge (durch R. S. Morrell und O. Piloty);

Salzmann, Dr. H., Corpsstabsapotheker des Gardecorps, Philippstr. 6, Berlin (durch H. Thoms und P. Jacobson);

Schiff, Hans, Thiergartenstr. 29 a, Berlin (durch P. J. Meyer und W. Pfitzinger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

778. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Felix B. Ahrens. II. Bd., 6.—7. Heft: Ueber Tautomerie von W. Wislicenus; 8.—9. Heft: Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik (Transvaal) von Felix B. Ahrens. Stuttgart 1897.
911. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 8. Aufl. Neu bearb. von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1897.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 425. Ludwig Knorr: Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester.

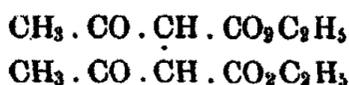
(Vorläufige Mittheilung.)

{Aus dem chemischen Institut der Universität Jena, mitgetheilt in der Sitzung vom 11. October durch Hrn. P. Jacobson.}

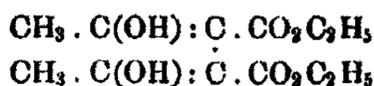
(Eingegangen am 1. October.)

Im Folgenden erlaube ich mir auszugsweise die wichtigsten Ergebnisse <sup>1)</sup> einer umfangreichen Arbeit darzulegen, deren ausführliche Publication in den »Annalen der Chemie« ich soeben vorbereite.

Das Studium des Diacetbernsteinsäureesters hat vor Kurzem zu der Wahrnehmung geführt, dass dieser Ester sowohl als *Ketoform*

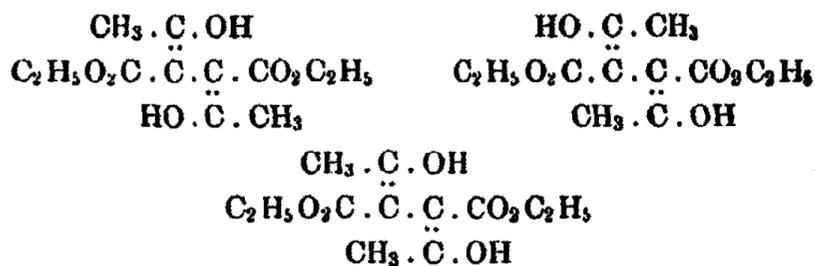


als auch als *Enolform*



aufzutreten vermag.

Bis jetzt konnten drei *Enolformen* ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ ), welche vermuthlich den Configurationen



entsprechen und die zwei optisch inactiven *Ketoformen* ( $\beta$  und  $\gamma$ ) isolirt werden.

Die Spaltung einer dieser Formen in optisch active Componenten ist bis jetzt nicht geglückt, sodass es vorläufig unentschieden bleiben muss, ob die racemische Verbindung im  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Ester vorliegt.

Ich gebe in der folgenden Tabelle einige unterscheidende Merkmale dieser 5 Isomeren. Die genaueren Angaben über Darstellung und Eigenschaften möchte ich der ausführlichen Publication vorbehalten.

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Naturforscherversammlung zu Braunschweig am 21. September.

		Schmelzpunkt	$n_D^{20}$	Eisenchlorid-reaction	Löslichkeit in Ligroin (Sdp. 50–60°) bei 20°
Ketoformen	$\beta$	89°	—	—	1:122.5
	$\gamma$	68°	—	—	1:15.3
Enolformen	$\alpha_1$	flüssig	1.5900	braun	1:9.7
	$\alpha_2$	21–22°	1.4530	violet	in jedem Verhältniss mischbar
	$\alpha_3$	31–32°	1.4392	—	1:2.9

Die Enolformen unterscheiden sich von den Ketoformen durch ihren schwach sauren Charakter. Sie werden von Sodalösung aufgenommen, erleiden aber in dieser Lösung rasch Ketisirung.

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  zeigen charakteristische Eisenchloridreactionen,  $\alpha_3$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  dagegen nicht.

Bei den bis jetzt studirten chemischen Umsetzungen lieferten alle 5 Isomere die gleichen Products, ein Beweis dafür, dass die Constitution derartiger labiler Substanzen nicht mit Hilfe chemischer Umsetzungen sichergestellt werden kann.

Die Untersuchung der Umwandlungen, welche die isomeren Diacetbernsteinsäureester im Schmelzfluss und in Lösungen erfahren, brachte Ergebnisse, die mir für das Tautomerieproblem bedeutungsvoll scheinen. Es ergab sich, dass alle 5 Diacetbernsteinsäureester im flüssigen Zustande ebenso wie in Lösungen unbeständig sind<sup>1)</sup>. Dabei erleiden die Enolformen Ketisirung, die Ketoformen Enolisierung und es entstehen je nach der Versuchstemperatur langsamer oder rascher Gemische der isomeren Formen, welche schliesslich einen Gleichgewichtszustand erreichen, ähnlich wie ihn Küster<sup>2)</sup> bei den Hexachlorketopenten beobachtet hat.

Das Mengenverhältniss der Bestandtheile dieser Gemische ist naturgemäss abhängig von den Umwandlungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren und konnte, wie ich in der ausführlichen Publication zeigen werde, auf experimentellem Wege mit einiger Genauigkeit bestimmt werden.

Ich erblicke in der Dissociation<sup>3)</sup> (Loslösung des beweglichen Wasserstoffatoms) die Ursache dieser merkwürdigen reciproken Umwandlungen der isomeren Ester. Die auffällige Langsamkeit der Umwandlungen, welche die Isolirung der isomeren Formen ermöglicht hat, ist offenbar durch den geringen Grad der Dissociation bedingt, wie wir ihn bei diesen Verbindungen anzunehmen haben.

<sup>1)</sup> Ihre »Stabilitätsgrenzen« (Annalen 293, 88, 98, 99) fallen mit den Schmelzpunkten zusammen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 161.

<sup>3)</sup> Man vergl. Ann. d. Chem. 293, 34 und 100.

Die Bedeutung dieser bei den Diacetbernsteinsäureestern ermittelten Verhältnisse für das Tautomerieproblem ist leicht verständlich.

Man wird annehmen dürfen, dass sich die *flüssigen* tautomeren Verbindungen, wie z. B. der Acetessigester, die Blausäure, das 3(5)-Methylpyrazol u. s. w. in den meisten Fällen in dem gleichen Zustande befinden, wie er experimentell für die geschmolzenen Diacetbernsteinsäureester nachgewiesen werden konnte, dass diese flüssigen tautomeren Substanzen also *Gemische der desmotropen Formen* darstellen.

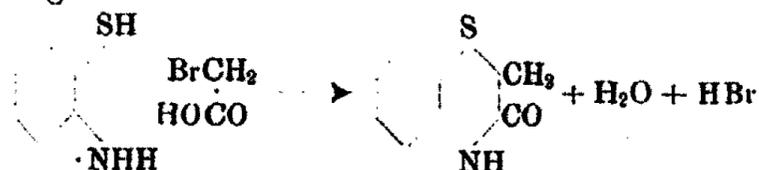
Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niedrigen Temperaturen gelingen.

Den *festen* tautomeren Substanzen wird man nach den in den letzten Jahren gewonnenen Erfahrungen stets eine bestimmte Constitution zuerkennen müssen, und es ergibt sich die Forderung, die Structur der bekannten Formen festzustellen und die noch fehlenden isomeren (desmotropen) Formen zu fassen. Letzteres dürfte nur in den Fällen gelingen, in denen die Umwandlungsgeschwindigkeiten der unbekanntenen Formen im Schmelzfluss und in Lösungen nicht allzu gross sind.

426. Oskar Unger und G. Graff: Ueber die Einwirkung  $\alpha$ -bromirter Säuren und Ketone auf *o*-Aminothiophenol.

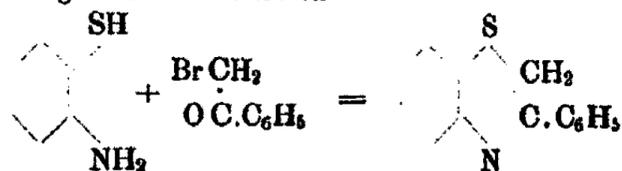
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingeg. am 1. Octbr.; mitgeth. in d. Sitzung v. 11. Octbr. durch Hrn. O. Piloty.)

In dieser Zeitschrift (80, 607) wurde bereits kurz über Versuche zur Darstellung von Benzo-*p*-thiazinen berichtet. Es waren hierzu drei Wege beschritten worden. Die Condensation von *o*-Aminothiophenol mit Bromessigsäure zunächst lieferte eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_8H_7NOS$ , für welche gemäss folgender Reaktionsgleichung:

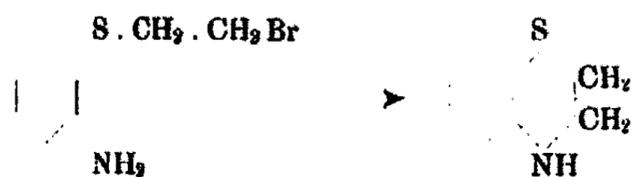


die Formel eines  $\beta$ -Ketodihydrobenzo-*p*-thiazins angenommen wurde.

Es konnte sodann am Beispiel des  $\omega$ -Bromacetophenons gezeigt werden, dass auch bromirte Ketone mit *o*-Aminothiophenol unter Sechsringbildung in Reaction treten:



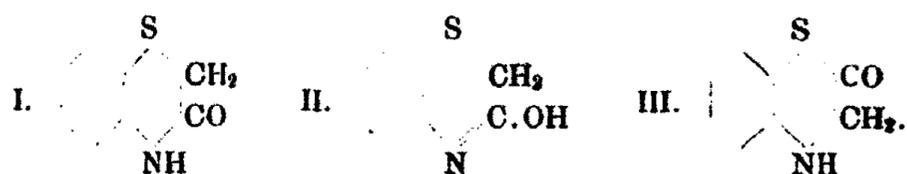
Endlich bezweckten zahlreiche Versuche, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Aminothiophenol zu dem Bromäthyläther der letzten Base zu gelangen und letztere durch geeignete Mittel in das Dihydrobenzo-*p*-thiazin überzuführen:



Was vor allem die letzte Reaction betrifft, so scheiterten unsere weiteren Bemühungen an dem unerwartet complicirten Verlauf der Condensation. Auch bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin, das von Knorr<sup>1)</sup> mit Erfolg zur Synthese des analogen Dihydrobenzo-*p*-oxazins (Phenmorpholins) angewandt worden war, hatten wir kein grösseres Glück. Es entstand jedesmal ein Gemenge primärer, secundärer und tertiärer Basen, aus dem sich weder durch Destillation, noch durch die gebräuchlichen Trennungsmethoden ein einheitlicher Körper gewinnen liess<sup>2)</sup>.

Hingegen gelang es uns, zu zeigen, dass in der Einwirkung  $\alpha$ -bromirter Fettsäuren auf *o*-Aminothiophenol eine allgemeine Methode zur Darstellung von Homologen des Ketodihydrobenzo-*p*-thiazins vorliegt.  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Brombuttersäure und Phenylbromessigsäure lieferten auf diesem Weg Verbindungen, die sich in Zusammensetzung, Krystallform und Reactionen dem Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin analog verhielten.

Was die Constitution des letzteren selbst anlangt, so konnten demselben nach Analyse und Bildungsweise ausser der bereits vorgeschlagenen (I) noch zwei andere Formeln (II, III) zukommen:

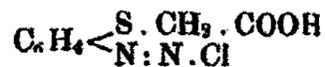


Nun wird aber die Formel III durch das Verhalten gegen salpetrige Säure ausgeschlossen. Concentrirte Salzsäure löst nämlich das Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin auf. Versetzt man diese Lösung mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2096.

<sup>2)</sup> Die Einzelheiten dieser Versuche siehe in der Dissertation von G. Graff, Tübingen 1897.

wenig Natriumnitrit, so erhält man eine kuppelfähige Diazolösung, indem unter Aufspaltung des Ringes die Verbindung



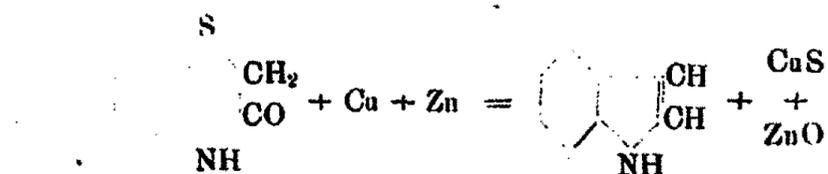
gebildet wurde. Nach Formel III läge aber ein Derivat des Methylanilins vor, das mit salpetriger Säure nicht in dieser Weise reagieren könnte.

Kochende Kalilauge ist ebenfalls im Stande, den Ring zu sprengen, unter Bildung von *o*-aminophenylthioglycolsaurem Kali.

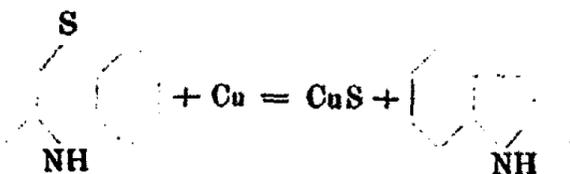
Eine Entscheidung zwischen Formel I und II kann füglich nicht getroffen werden, zumal da die vorliegende Verbindung gegen Essigsäureanhydrid und Jodmethyl sich völlig passiv verhält. Auch mit Diazomethan konnte kein Methylproduct gewonnen werden. Dieses einigermaßen auffällige Verhalten erinnert an das von Fritzsche<sup>1)</sup> durch Reduction von *o*-Nitrophenoxylessigsäure erhaltene analoge Ketodihydrobenzo-*p*-oxazin, das sich nach L. Duparc<sup>2)</sup> ebenfalls weder methylieren noch acetylieren lässt.

Die Phosphorchloride wirken auf Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin, auch in benzolischer Verdünnung, unter Bildung complicirter blauvioletter Farbstoffe. Ein zu erwartendes Chlorbenzo-*p*-thiazin, das bei geeigneter Reduction zu einem sauerstofffreien Benzothiazin, der Muttersubstanz der vorliegenden Körper, hätte führen können, konnte nicht aufgefunden werden.

Durch Einwirkung von erhitztem Kupferzinkstaub erhielten wir aus der beschriebenen Verbindung in geringer Ausbeute Indol nach folgender Gleichung:



Diese Reaction hat in der von Goske<sup>3)</sup> aufgefundenen Bildung von Carbazol aus Thiodiphenylamin ihr Analogon:



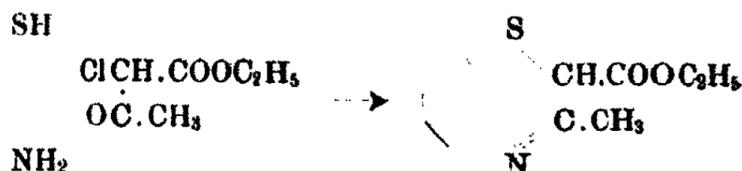
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 288.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1942.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 233.

Für das bereits früher beschriebene Reactionsproduct aus Amino-thiophenol und  $\omega$ -Bromacetophenon konnte, nachdem im Epichlorhydrin ein geeignetes Lösungsmittel gefunden war, die Zusammensetzung  $C_{14}H_{11}NS$  endgültig festgestellt werden. Die in gelben Würfeln krystallisierende Verbindung zeigt eine auffällige Beständigkeit gegen Säuren, Salpetrigsäure und organische Reagentien, und gerade dieses Verhalten spricht dafür, dass ihr die Constitution eines Phenylbenzo-*p*-thiazins zukommt.

Es war zu erwarten, dass  $\alpha$ -Chloracetessigester als Carbonsäure-ester des Chloracetons eine analoge Verbindung liefern würde:



Das Reactionsproduct stimmte auch in der Zusammensetzung  $C_{13}H_{11}NSO_2$  und in der gelben Färbung mit dieser Annahme überein. Bedenken erregte jedoch die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung; ob dies nun auf eine verschiedene Constitution oder auf einen lockernden Einfluss der Carboxäthylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zurückzuführen ist, bleibt eine offene Frage. Schon concentrirte Salzsäure sprengt den Ring, was daraus hervorgeht, dass die salzsaure Lösung mit Natriumnitrit eine Fällung von Phenylendiazosulfid giebt, welche die Anwesenheit freien Amino-thiophenols anzeigt. Mehrstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin führt eine vollständige Veränderung der Substanz herbei; es entstehen zwei Substanzen vom Schmp.  $93^\circ$  und  $157^\circ$ , von denen die eine als Diaminodiphenyldisulfid,  $(H_2N.C_6H_4.S)_2$ , die zweite als 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon erkannt wurde. Letzteres hat Schönbrodt<sup>1)</sup> als Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf  $\alpha$ -Chloracetessigester isolirt; es war also auch in unserem Fall durch Vereinigung von Phenylhydrazin mit dem Acetessigesterbruchstück entstanden.

Eine andere Spaltung erleidet das Condensationsproduct des  $\omega$ -Amino-thiophenols mit Chloracetessigester beim Kochen mit concentrirter Kalilauge. Es entsteht hierbei neben Amino-thiophenol das Kaliumsalz einer schön krystallisierenden, schwefel- und stickstofffreien Säure vom Schmp.  $159^\circ$ , deren vorläufige Analyse die empirische Formel  $C_8H_8O_4$  ergab. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure identisch ist mit Isodehydracetsäure,  $C_8H_8O_4$ , für welche der Schmp.  $155^\circ$  angegeben wird.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 192.

## Experimentelles.



Der schon früher <sup>1)</sup> beschriebene Körper entsteht auch durch Einwirkung von Chloressigester auf Amino-*o*-thiophenol, jedoch mit geringerer Ausbeute, als bei Anwendung von Bromessigsäure. Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, das Zwischenproduct,  $C_8H_7NOS$ , zu fassen. Es zeigte sich jedoch, dass unter keinen Bedingungen die Abspaltung von Alkohol verhindert werden kann. Molekulare Mengen von Chloressigester und Amino-*o*-thiophenol mischten sich ohne merkliche Reaction. Nach 12-stündigem Stehen war jedoch die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse erstarrt, die nach dem Abpressen sofort reines Ketodihydrobenzoparathiazin war. Die Mutterlauge enthielt Wasser und Alkohol, welcher letzterer durch die Jodoformreaction nachweisbar war.

Es empfiehlt sich das Rohproduct aus Bromessigsäure und Amino-*o*-thiophenol in jedem Fall zuerst aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, da dasselbe häufig nicht vollständig in Benzol löslich ist <sup>2)</sup>.

Eine neuerdings vorgenommene Analyse bestätigte die Zusammensetzung  $C_8H_7NOS$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NOS$ .

Procente: C 58.0, H 4.2, N 8.5.

Gef. » » 57.8, » 4.4, » 8.7.

Durch Kalilauge wird der Ring aufgesprengt: mit der doppelt berechneten Menge erhält man eine klare Lösung die beim starken Einengen glitzernde Kryställchen von *o*-aminophenylthioglykolsaurem Kalium,  $C_8H_7NOS$ , abschied.

Auch concentrirte Säuren scheinen den Ring zu sprengen. Warme concentrirte Salzsäure sowohl als siedende 30-procentige Schwefelsäure nehmen beträchtliche Mengen der Verbindung auf, beim Abkühlen oder Verdünnen mit Wasser erfolgt jedoch wieder quantitative Abscheidung. Dass thatsächlich Ringsprengung erfolgt, zeigt das Ver-

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Das Unlösliche besteht aus einem Bromhydrat, das beim Umkrystallisiren für sich aus verdünntem Alkohol reines Ketodihydrobenzoparathiazin liefert. Da es nicht gelingt, aus ätherischen Lösungen des letzteren wieder ein Bromhydrat zu erhalten, so geht man wohl nicht fehl mit der Annahme, dass in einem Theil des Rohproducts der Lactamring noch nicht geschlossen ist, dass also die Verbindung  $C_8H_7NOS$  vorliegt.

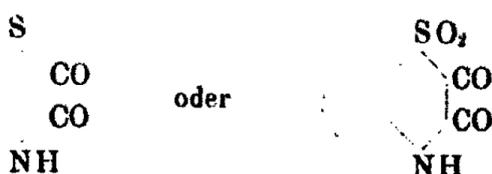
halten der concentrirten Salzsäurelösung gegen Natriumnitrit. Man erhält damit eine gelbe Lösung, die mit  $\beta$ -Naphtholnatrium unter Bildung eines rothen Farbstoffes kuppelt. Es muss also eine primäre Base in der sauren Lösung vorhanden sein, die den Diazokörper liefert. Die Diazolösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar; hatte man nicht hinreichend Natriumnitrit angewandt, so trübt sie sich sofort unter Ausscheidung der Diazoamidoverbindung. Amylnitrit wirkt auf Ketodihydrobenzoparathiazin nicht ein, auch nicht bei Gegenwart von wenig alkoholischer Salzsäure.

Gegen Reductionsmittel erweist sich der vorliegende Körper sehr beständig. Auch Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Das passive Verhalten gegen acylirende und methylyrende Mittel ist bereits erwähnt worden.

#### Oxydation des Ketodihydrobenzoparathiazins.

Ketodihydrobenzothiazin wird in concentrirter Schwefelsäure durch Kaliumbichromat lang-sam violett bis roth gefärbt. Diese Farbenreaction beruht auf der Bildung eines Oxydationsproductes, das man auch durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die siedende, verdünnt-schwefelsaure Lösung erhält. Eine bessere Ausbeute ergiebt jedoch die Anwendung von Chromsäure ( $\frac{1}{3}$  Mol.) in kalter eisessigsaurer Lösung. Der zuerst gebildete Niederschlag (Chromat?) geht nach einigem Stehen wieder in Lösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vacuum und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser erhält man durch Umkrystallisiren des Ungelösten aus Benzol grosse, schwach gelbe Krystalle, die unscharf zwischen  $140-150^\circ$  schmelzen und von Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen werden. Ein Körnchen Kaliumbichromat färbt diese Lösung tiefblau.

Durch Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrazon vom Schmp.  $137^\circ$ , das die Bülow'sche Reaction zeigt. In der Kalischmelze lässt sich Oxalsäure nachweisen. Eine Analyse der Verbindung konnte wegen Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden, doch weisen die Reactionen darauf hin, dass die Oxalylverbindung des Aminothiophenols resp. deren Sulfon vorlag:



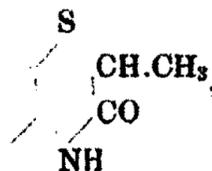
#### Indol aus Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin.

Ein inniges Gemenge von 10 pCt. Kupferpulver und 90 pCt. reinem Zinkstaub wird mit der Substanz zerrieben in ein Rohr ein-

geführt und noch 10 ccm des Gemenges nachgefüllt. Hierauf erhitzt man rückwärts im langsamen Wasserstoffatom bis auf dunkle Rothgluth und wäscht die entweichenden Gase mit wenig Benzol.

Eine Probe des letzteren mit Alkohol und Salzsäure versetzt, zeigt sehr schön die Fichtenspahnreaction. Die benzolische Lösung lässt mit Pikrinsäure und viel Ligroin versetzt, mikroskopische Nadeln von Indolpiklat fallen. Zur Analyse konnte indess keine genügende Menge gesammelt werden.

$\alpha$ -Methylketodihydrobenzo-*p*-thiazin,



entsteht durch Einwirkung von  $\alpha$ -Brompropionsäure auf *o*-Aminothiophenol. Die Reaction ist nicht besonders heftig. Man erhitzt schliesslich über freiem Feuer bis 150°. Das syrupöse Rohproduct wird mit Sodalösung angerührt, wobei es sofort krümelig erstarrt.

Aus Ligroin umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 128°. Dünne, concentrisch gruppirte Nadeln.

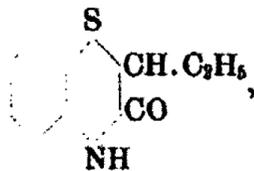
Analyse: Ber. für  $C_9H_9NOS$ .

Procente: N 7.8.

Gef. » » 7.9.

In Lösungsmitteln leichter löslich, als das Ketodihydrobenzo-*p*-thiazin. Mit Kupferzinkstaub erhitzt, tritt ein indolartiger Geruch auf.

$\alpha$ -Aethylketodihydrobenzo-*p*-thiazin,



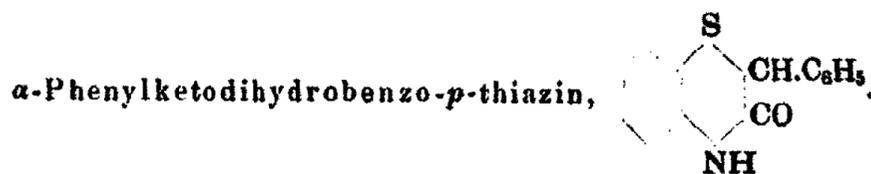
aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Aminothiophenol. Das Rohproduct enthält noch viel unveränderte Substanz, die durch Waschen mit Sodalösung und Versetzen der benzolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure entfernt werden kann. Beim Abdunsten des Benzols schiessen concentrisch gruppirte, porcellanweisse Prismen an, die, aus Ligroin umkrystallisirt, den Schmp. 105—106° aufweisen.

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

Procente: C 62.2, H 5.7, N 7.3.

Gef. » » 62.2, » 6.0, » 7.5.

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ausser kaltem Ligroin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt keine Farbenreaction mit Kaliumbichromat. In seinem übrigen Verhalten schliesst sich die Verbindung eng an die niedrigeren Homologen an.



5 g Phenylbromessigsäure und 3 g Aminothiophenol werden bei Eiskälte gemengt und nach dem Verlauf der heftigen Reaction auf freiem Feuer bis 150° erhitzt. Die beim Durcharbeiten mit Sodalösung ganz erstarrende Masse wird getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 204°; schwer löslich in kalten Solventien, ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform.

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

Procente: C 69.7, H 4.6, S 13.3.

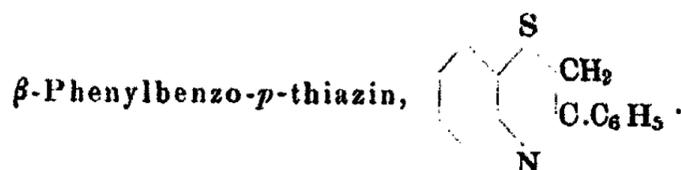
Gef. » » 69.4, » 4.6, » 13.2.

Molekulargewicht durch Siedepunkterhöhung in Chloroform:

Ber. 241.

Gef. 244.

Phenylketodihydrobenzo-*p*-thiazin löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure, die Lösung färbt sich jedoch beim Stehen lebhaft kirschroth.



Darstellung und Eigenschaften sind früher<sup>1)</sup> schon beschrieben. Der Körper wurde neuerdings aus Epichlorhydrin, in welchem er ziemlich reichlich und unzerstört löslich ist, fünfmal krystallisirt und die bei 233° schmelzende, nunmehr ganz reine Verbindung analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}NS$ .

Procente: C 74.6, H 4.9, N 6.2.

Gef. » » 74.3, » 4.8, » 6.6.

Die sorgfältig gereinigte Verbindung hat also die Zusammensetzung des Phenylbenzo-*p*-thiazins.

#### Einwirkung

von  $\alpha$ -Chloracetessigester auf *o*-Aminothiophenol.

3.3 g Chloracetessigester und 2.5 g Aminothiophenol werden, jedes für sich mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, langsam zusammengewogen. Durch die Reactionswärme verdunstet das Lösungs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 609.

mittel zum grössten Theil, und es bleibt ein orangegelber Krystallkuchen zurück, der auf Thon rasch abgepresst und mit Benzol ausgekocht wird. Der reichliche Rückstand besteht aus salzsaurem *o*-Aminothiophenol. Die benzolische Lösung wird mit viel Ligroin versetzt und im Kältegemisch scharf abgekühlt. Das abgeschiedene Krystallmehl wurde aus Benzol-Ligroin rasch umkrystallisirt, wobei der Schmp. bis 145° stieg. Die reine Substanz ist ganz beständig und lässt sich beliebig lange aufbewahren. Das im Vacuum getrocknete Material ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{13}NO_2S$ .

Procente: C 61.3, H 5.5, N 6.0, S 13.6.  
Gef. » » 61.4, 61.3, » 6.1, 6.1, » 6.0, 6.1, 6.2, » 13.7.

Das Molekulargewicht konnte nicht ermittelt werden, da auch in kaltem Benzol allmählich Zersetzung eintrat.

Die Verbindung bildet feine goldgelbe Nadeln, die in allen Solventien ausser Wasser und Ligroin leicht löslich sind. Verdünnte Sodalösung und Natronlauge verändern beim kurzen Kochen die Substanz nicht, dagegen löst kochende 50-procentige Kalilauge nach wenigen Minuten unter Entfärbung (s. u.).

Concentrirte Salzsäure nimmt die Substanz mit gelber Farbe auf. Die so erhaltene Lösung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit unter Bildung von Phenylendiazosulfid.

Mehrständiges Erwärmen mit 10 Theilen Phenylhydrazin im kochenden Wasserbade verändert die gelbe Verbindung vollständig. Versetzt man das Reactionsproduct mit überschüssiger Essigsäure, so bleibt ein bald erstarrendes Oel ungelöst; aus letzterem lassen sich zwei Körper isoliren. Löst man in Benzol und setzt einige Tropfen alkoholische Salzsäure zu, so fällt ein voluminöses Pulver nieder, das sich als das salzsaure Salz des Diaminodiphenyldisulfids,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , erwies. Dasselbe ist offenbar durch Oxydation des primär abgespaltenen Aminothiophenols gebildet worden. Durch Behandlung mit Soda und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man hieraus die charakteristischen Blättchen des Disulfids vom Schmp. 93°.

Der in Benzol gelöst gebliebene Theil erwies sich als schwefelfrei und krystallisirte aus heissem Ligroin in rothen kurzen Prismen vom Schmp. 157°. Die Verbindung ist offenbar durch Vereinigung des Acetessigesterbruchstückes mit Phenylhydrazin entstanden und konnte mit dem von Schönbrodt<sup>1)</sup> aus Chloracetessigester und Phenylhydrazin gewonnenen 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon leicht identificirt werden.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N_3O_2$ .

Procente: N 20.7.

Gef. " " 20.2.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstand eine farblose Lösung, die mit Eisenchloridlösung die rothen Flocken der Rubazonsäure vom Schmp.  $180^\circ$  abschied. Bei der Oxydation des Nitrosokörpers mit Salpetersäure bildete sich in durchsichtigen Krystallen das Phenylmethylnitropyrazolon vom Schmp.  $127^\circ$ .

Oben wurde bemerkt, dass auch Kalilauge das Condensationsproduct des Chloracetessigesters mit Aminothiophenol völlig zersetzt.

Man kocht je 0.2 g Substanz mit 5 ccm Kalilauge im Reagenrohr bis Lösung erfolgt. Aus der Flüssigkeit scheiden sich sofort farblose Blättchen ab, die nach völligem Erkalten abgesaugt und in wenig Wasser gelöst werden. Die filtrirte Lösung giebt mit Salzsäure eine reichliche Fällung der freien Säure, die, aus Ligroin krystallisirt, in feinen farblosen Nadeln vom Schmp.  $159^\circ$  erscheint. Dieselben lösen sich in Natronlauge wieder auf; eine vorläufige Analyse ergab 56.6 pCt. C und 5.0 pCt. H, während sich für  $(C_9H_2O)_x$  57.1 pCt. C und 4.8 pCt. H berechnen.

In der vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> ist einer Substanz Erwähnung gethan, die durch Einwirkung von Bromacetyl bromid auf Aminothiophenol entsteht. Die Stickstoffbestimmungen des Bromhydrats und der freien Base liessen einen Zweifel darüber, ob die letztere nach der Formel  $C_{14}H_{12}N_2S_2$  oder der um  $H_2O$  reicheren  $C_{14}H_{14}N_2OS_2$  zusammengesetzt sei.

Die von G. Graff erhaltenen Analysenresultate sprechen zu Gunsten der ersten Formel:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2S_2$ .

Procente: C 61.8, H 4.4, N 10.3.

Gef. " " 61.8, " 4.6, " 10.2.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels Siedepunktserhöhung in Aether ergab  $M = 267$ , ber. 272.

Die Verbindung hat, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Derivaten des Ketodihydrobenzoparathiazins, deutlich ausgesprochene basische Eigenschaften. Das Chlorhydrat ist gegen Alkohol beständig und lässt sich daraus unzersetzt umkrystallisiren. Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird durch Natriumnitrit glatt diazotirt, und der so erhaltene Diazokörper reagirt mit Naphtolnatrium unter Abscheidung eines orange Azofarbstoffes. (Die früher erwähnten citronengelben Schüppchen entstehen nur in verdünnt-salzsaurer Lösung und stellen die entsprechende Diazoamidoverbindung vor.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 607.

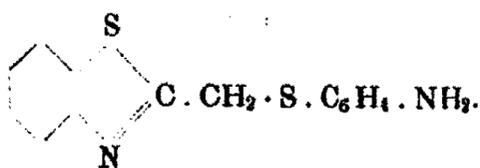
Zur Erschliessung der Constitution der neuen Base oxydirten wir dieselbe mit Kaliumpermanganat. Die verdünnt-schwefelsaure Lösung wurde mit kleinen Portionen  $\frac{2}{10}$ -normaler Permanganatlösung versetzt, bis die für 3 Atome Sauerstoff berechnete Menge verbraucht war. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad versetzten wir mit Natronlauge im Ueberschuss, wobei sich ein deutlich chinolin-ähnlicher Geruch bemerkbar machte. Der ätherische Auszug hinterliess ein bräunliches Oel, das durch Darstellung des in gelben Nadelchen krystallisirenden Platindoppelsalzes mit Benzothiazol (Methenylaminothiophenol) identificirt werden konnte.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_6NSCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.6.

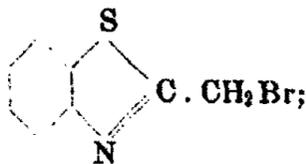
Gef. » » 27.8.

Die Entstehung dieser Base wird aus folgendem Formelbild für die Constitution der ursprünglichen Verbindung erklärt:



Bei der Oxydation erfolgt Spaltung im Sinne der punktirten Linie; die zuerst gebildete Benzothiazol- $\mu$ -carbonsäure ist aber gegen warmes Wasser unbeständig<sup>1)</sup> und zerfällt in Kohlensäure und Benzothiazol.

Die Reaction zwischen Bromacetyl bromid und *o*-Aminothiophenol verläuft also in zwei Phasen: Zuerst entsteht  $\mu$ -Brommethylbenzothiazol



sodann reagirt das aliphatisch gebundene Brom mit einem Molekül Aminothiophenol unter Bildung von *o*-Aminophenyl-thio-methyl-benzothiazol.

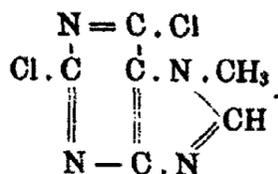
<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte 20, 2257.

427. Emil Fischer: Synthese des Heteroxanthins und Paraxanthins.

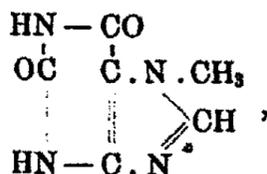
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. October; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Methylierung des Xanthins konnten diese beiden Homologen bisher nicht gewonnen werden, dagegen lassen sie sich aus dem Theobromin, dessen Synthese<sup>1)</sup> bekannt ist, auf folgende Art gewinnen. Das Theobromin verliert beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Pentachlorid, wie ich früher<sup>2)</sup> gezeigt habe, ein Methyl und sämtlichen Sauerstoff. Unter gleichzeitiger Chlorirung entsteht daraus das 7-Methyltrichlorpurin. Führt man nun diese Reaction mit Phosphoroxchlorid allein aus, so unterbleibt die Chlorirung der Methingruppe, während das Methyl und die beiden Sauerstoffatome eliminirt werden und es entsteht ein Methylchlorpurin von folgender Structur:

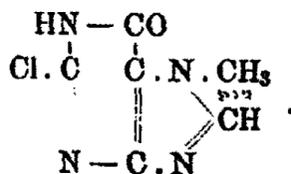


In dieser reactionsfähigen Substanz können dann die beiden Chloratome auf die mannigfaltigste Weise durch Hydroxyl, Aethoxyl, die Amino- oder Hydrazino-Gruppe ersetzt werden. So erhält man durch Erhitzen mit starker Salzsäure daraus das 7-Methylxanthin,



welches identisch mit dem Heteroxanthin ist.

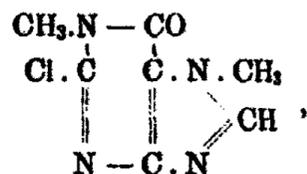
Um ferner das Paraxanthin zu erhalten, wird das obige Chlorid mit verdünntem Alkali gekocht. Es verliert dabei vorzugsweise das in der Stellung 6 befindliche Halogen und liefert das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1839.

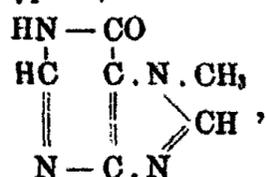
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2488.

Durch Methylierung geht dieses über in das 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin:



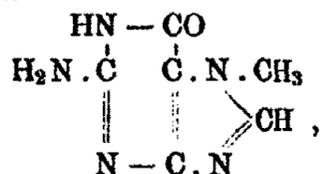
und letzteres verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Verlust des letzten Halogens, in das 1.7-Dimethylxanthin, welches alle Eigenschaften des natürlichen Paraxanthins hat.

Die oben erwähnten Chlorverbindungen gestatten auch noch die Darstellung von Methylderivaten des Hypoxanthins und Guanins. So wird das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin durch Reduction mit Jodwasserstoff in das 7-Methyl-6-oxypurin,



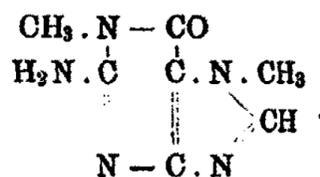
verwandelt, und dieses ist ein Monomethylhypoxanthin, denn es wird durch weitere Methylierung in das schon von Krüger dargestellte Dimethylhypoxanthin verwandelt. Das ist ein Beweis für die Richtigkeit der obigen Structurformeln des 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins und der daraus abgeleiteten Formel des Paraxanthins.

Zu demselben theoretischen Schluss führt die Untersuchung folgender Aminoproducte. Das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin wird durch Ammoniak in das entsprechende Methylaminooxypurin übergeführt, und da diese Base bei der Oxydation mit Chlor reichliche Mengen von Guanidin liefert, so enthält sie zweifellos die Guanidingruppe, besitzt also die Structur:



und ist mithin als 7-Methylguanin zu betrachten.

Auf die gleiche Art entsteht aus dem oben erwähnten 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin das 1.7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin oder 1.7-Dimethylguanin von der Formel:





geschlossenen Rohr im Oelbade mehrere Stunden auf 170°, so scheidet sich beim Erkalten eine reichliche Menge Methyltrichlorpurin<sup>1)</sup> ab. Dasselbe wird filtrirt, mit Aether gewaschen, mit kaltem verdünntem Ammoniak, in welchem es unlöslich ist, ausgelaugt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Präparat, dessen Menge 30—40 pCt. der Theorie betrug, schmolz bei 155—157°. Zur weiteren Identifizirung wurde es durch Kochen mit Salzsäure in 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin<sup>1)</sup> übergeführt, dessen Schmelzpunkt, wie früher, bei ungefähr 268° beobachtet wurde.



Wird das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 120—125° erhitzt, so entsteht eine schwach gelblich gefärbte, klare Lösung, welche beim Verdampfen auf dem Wasserbade das Hydrochlorat des Methylxanthins in schönen, wenig gefärbten Prismen zurücklässt. Zur Isolirung der Base werden die Krystalle mit verdünntem Ammoniak übergossen und nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks die schwer lösliche Base abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man dieselbe als farbloses, undeutlich krystallinisches Pulver, welches aber nach den Analysen noch nicht ganz rein ist.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 43.37, H 3.61, N 33.73.  
Gef. » » 42.91, 42.96, » 3.84, 3.85, » 33.37.

Für die Darstellung eines ganz reinen Präparates ist es deshalb besser, die rohe Base in das schön krystallisirte Natriumsalz zu verwandeln. Man suspendirt sie zu diesem Zwecke in der 20-fachen Menge heissen Wassers und fügt Natroulauge bis zur völligen Lösung hinzu, kocht dann bis zur Entfärbung mit wenig Thierkohle und lässt das Filtrat erkalten. Nach einigen Stunden ist das Salz in schönen farblosen Krystallen ausgefallen. Wird dasselbe in heisser wässriger Lösung mit Essigsäure zerlegt, die abgeschiedene Base nach dem Erkalten filtrirt und schliesslich noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, so giebt die Analyse stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Procente: C 43.37, H 3.61, N 33.73.  
Gef. » » 43.34, » 3.93, » 33.45.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2488.

Die Substanz zeigt völlige Uebereinstimmung mit dem von G. Salomon entdeckten und später von Krüger und Salomon <sup>1)</sup> sowie von Bondzyński und Gottlieb <sup>2)</sup> genauer untersuchten Heteroxanthin, wie folgender Vergleich beweist:

Das schön krystallisirte Natriumsalz enthielt nach dem Trocknen bei 125° 1 Atom Natrium.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5NaN_4O_2$ .

Procante: Na 12.28.

Gef. » » 11.63.

Bezüglich des Schmelzpunktes schien anfangs eine Differenz vorhanden zu sein. Bondzyński und Gottlieb fanden denselben bei 341–342°. Wenn man langsam erhitzt, findet in der That ungefähr bei dieser Temperatur eine partielle Schmelzung und Zersetzung statt. In Wirklichkeit aber hat die Substanz keinen constanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr im Salpeterbade beginnt sie erst über 360° zu sintern und sich zu färben und schmilzt erst gegen 380° unter Gasentwicklung, wobei das Capillarrohr sich mit einer dunklen Masse beschlägt, welche die Beobachtung sehr erschwert. Genau dasselbe Verhalten zeigten aber auch eine Probe des Heteroxanthins, welche mir Hr. Gottlieb freundlichst zur Verfügung gestellt hatte und eine zweite Probe von Heteroxanthin aus Harn, welche ich Hrn. Salomon verdanke, nachdem dieselben mit Hilfe des Natriumsalzes gereinigt waren.

Auch die Löslichkeit der Substanz in kochendem Wasser, welche von Bondzyński und Gottlieb zu 1 Theil Heteroxanthin in 109 Theilen Wasser angegeben ist, wurde etwas anders gefunden, nämlich 1 Theil Heteroxanthin in 142 Theilen siedendem Wasser. Der Versuch ist in der Weise ausgeführt, dass die feingepulverte Substanz mit 100 Theilen Wasser in einem Kolben aus Resistenzglas eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und in einem abgewogenen Theile der sofort filtrirten Lösung durch Verdampfen und Trocknen bei 100° der Rückstand bestimmt wurde. Die von Bondzyński und Gottlieb gefundene grössere Löslichkeit ist wohl durch die Unreinheit ihres Präparates zu erklären. Ich schliesse dies einerseits aus dem viel zu niedrigen Schmelzpunkt 310° des Präparates, welches für ihre Bestimmung diente und andererseits aus der Beobachtung, dass ein schon recht schönes synthetisches Product vor der Reinigung mit Hilfe des Natriumsalzes auch eine grössere Löslichkeit 1:131 zeigte.

Da endlich schon Krüger und Salomon <sup>3)</sup> nachgewiesen haben, dass das Heteroxanthin bei der Spaltung mit Salzsäure Sarkosin liefert

<sup>1)</sup> Z. physiol. Chem. 21, 169.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1113 und Arch. f. experiment. Pathologie u. Pharmakologie 37, 385.

<sup>3)</sup> Z. physiol. Chem. 21, 169.

und mithin das Methyl an dem Stickstoff des 5-gliedrigen Ringes enthält, da ferner der gleiche Schluss für das synthetische Product aus seinen Beziehungen zur 7-Methylharnsäure folgt, so kann die Identität beider Präparate nicht zweifelhaft sein.

Die von Bondzyński und Gottlieb beobachtete Bildung des Heteroxanthins aus dem Theobromin bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus entspricht also vollkommen dem Verlaufe der vorliegenden Synthese. In beiden Fällen wird das gleiche Methyl des Theobromins abgespalten. Da ferner in dem Paraxanthin dieses Methyl fehlt, so halte ich es für wahrscheinlich, dass jenes im Organismus aus dem Caffein der Genussmittel in der gleichen Art entsteht, wie das Heteroxanthin aus dem Theobromin.

#### 7-Methylaethoxychlorpurin.

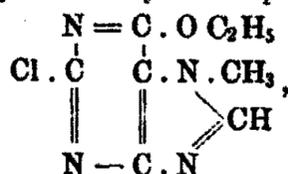
Die Verbindung entsteht ausserordentlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Wirkung von Natriumaethylat auf 7-Methyl-2,6-dichlorpurin. Man löst 1 g des letzteren in 45 ccm heissem absolutem Alkohol, kühlt rasch ab, um kleine Krystalle zu erhalten, fügt dann eine Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Alkohol hinzu und schüttelt das Gemenge bei Zimmertemperatur 1½ Stunde. Dabei findet eine vollständige Umsetzung auch der nicht gelösten Krystalle statt. An ihre Stelle tritt ein Gemenge von Kochsalz und der Aethoxyverbindung. Die Krystallmasse wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und die Aethoxyverbindung aus etwa 100 Theilen heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut. Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_4ClO$ .

Procents: C 45.18, H 4.23.

Gef. » » 45.03, » 4.36.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung gegen 240°. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, ebenso aus kochendem Wasser, wovon sie ungefähr 800 Theile zur Lösung erfordert. In kalten wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, wird aber beim längeren Kochen damit zersetzt. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr auf 100° verliert sie nicht allein das Aethyl, sondern auch das Chlor und verwandelt sich in Heteroxanthin. Die Stellung der Aethoxygruppe ist zwar noch nicht sicher ermittelt, ich halte es aber für wahrscheinlich, dass die Verbindung, dass 7-Methyl-6-aethoxy-2-chlorpurin,



ist.



Dasselbe entsteht beim Erwärmen des Methyldichlorpurins mit wässrigem Alkali.

10 g zerriebenes Methyldichlorpurin werden in 100 ccm kochendem Wasser suspendirt und die für 2 Mol. berechnete Menge Natriumhydroxyd d. h. 4 g in Form starker Natronlauge hinzugegeben. Beim Umschütteln tritt alsbald klare Lösung ein, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Aus der abgekühlten Flüssigkeit fällt beim Uebersättigen mit Essigsäure das Methyloxchlorpurin sofort krystallinisch aus. Die Ausbeute beträgt etwa 95 pCt. der Theorie. Das Product wurde mit 150 Theilen Wasser gekocht, wobei nahezu völlige Lösung eintrat. Aus dem Filtrat krystallisirten beim Abkühlen kleine, kurze, schwach glänzende, makroskopische Säulen, welche nur ganz schwach gelblich gefärbt waren. Trotz des schönen Aussehens sind dieselben nicht rein, wie die Analyse des bei 100° getrockneten Präparates beweist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{OCl}$ .

Procente: C 39.02, H 2.71, N 30.85, Cl 19.24.

Gef. » » 38.48, » 3.09, » 30.16, » 20.51, 20.89.

Leider haftet die chlorreichere Beimengung der Substanz sehr hartnäckig an; denn nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Chlorgehalt der gleiche. (Gefunden Cl 20.5.)

Viel leichter gelingt die Reinigung mit Hülfe des Baryumsalzes, welche deshalb dringend zu empfehlen ist, wenn das Methyloxchlorpurin zur Darstellung anderer Verbindungen benutzt werden soll. Für die Bereitung des Salzes suspendirt man 1 Theil rohen Methyloxchlorpurins in 40 Theilen heissen Wassers und fügt eine Lösung von 1 Theil krystallisirtem Baryumhydrat in 10 Theilen Wasser hinzu, kocht bis zur völligen Lösung und filtrirt siedend heiss. Beim Abkühlen fällt das Baryumsalz in feinen schmalen Prismen aus. Nach mehrstündigem Stehen bei niederer Temperatur ist die Krystallisation ziemlich vollständig, sodass die Verarbeitung der Mutterlaugen sich nicht lohnt. Zur völligen Reinigung wird das Salz nochmals aus etwa 45 Theilen Wasser unkrystallisirt. Dasselbe enthält Krystallwasser, welches bei 130° entweicht, aber trotz des schönen Aussehens hat die Analyse kein scharfes Resultat ergeben, sodass die nachfolgende Formel, welche am besten mit den Werthen übereinstimmt, nicht ganz sicher ist.



Zur Reinigung wurde das Dimethyloxychlorpurin aus 50 Theilen heissen Wassers umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_4OCl$ .

Procente: C 42.32, H 3.53, N 28.21, Cl 17.88.

Gef. » » 42.02, » 3.76, » 28.32, » 18.24.

Die Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 270° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Zur Lösung verlangt sie ungefähr 50 Theile siedenden Wassers, also erheblich weniger, als die Monomethylverbindung. In verdünnten kalten Alkalien ist sie nicht löslich, dagegen wird sie von concentrirter Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen.



Das zuvor beschriebene, reine Dimethyloxychlorpurin wird mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 im geschlossenen Rohr 2 1/2 Stunden im Oelbad auf 125—130° erhitzt, und dann die klare, wenig gefärbte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das hierbei zurückbleibende Paraxanthin lässt sich am raschesten als Natriumsalz reinigen. Man löst zu dem Zwecke in ungefähr 15 Theilen heissen Wassers unter Zusatz von Natronlauge, fügt einen Ueberschuss des Alkalis hinzu und lässt erkalten. Das krystallisirte Salz wird filtrirt, wieder in heissem Wasser gelöst, mit Essigsäure übersättigt und das nach dem Erkalten abgesetzene Paraxanthin nochmals aus etwa 25 Theilen heissen Wassers umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_2$ .

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.26, » 4.67, » 31.36.

Das synthetische Product zeigte mit dem Paraxanthin aus Harn, von welchem mir Hr. Dr. Salomon<sup>1)</sup> eine Probe zum Vergleich gütigst überlassen hat, völlige Uebereinstimmung. Beide Präparate schmolzen an demselben Thermometer im Paraffinbade bei 295—296° (corr. 298—299°). Kossel<sup>2)</sup> fand den Schmelzpunkt des Paraxanthins etwas niedriger, bei ungefähr 284°, aber das mag wohl an der geringeren Reinheit des Präparats oder an der Art der Bestimmung gelegen haben, wie denn überhaupt die Schmelzpunkte bei diesen hohen Temperaturen bekanntlich etwas schwanken.

<sup>1)</sup> Vergl. Salomon, diese Berichte 16, 195; 18, 3406, ferner Zeitschr. f. klinische Medicin Jub. Heft I. Virchow's Archiv 125, 554. Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, 187 und 11, 415.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 302.

Beide Verbindungen fielen ferner aus der heissen wässrigen Lösung bei schnellem Erkalten in sehr feinen biegsamen Nadeln und beim langsamen Abkühlen ebenfalls in Nadeln aus, welche sich aber unter dem Mikroskope als hübsche, schief abgeschnittene Prismen darstellten. Sie lösten sich ferner in ungefähr 24 Theilen heissen Wassers klar auf und gaben auch beide das in überschüssiger kalter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz.

Für die Analyse wurde das Salz der synthetischen Verbindung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Das zwischen 10° und 15° an der Luft getrocknete Salz hat die Zusammensetzung  $C_7H_7O_2N_4Na + 4H_2O$ .

0.2414 verloren bei 130° nach 7 Stunden 0.0624 g  $H_2O$ .

0.5498 verloren 0.1418  $H_2O$ .

Analyse: Ber. Procente:  $H_2O$  26.28.

Gef. » » 25.85, 25.8.

0.1757 des trockenen Salzes gaben 0.0620 g  $Na_2SO_4$ .

0.2854 gaben 0.0976  $Na_2SO_4$ .

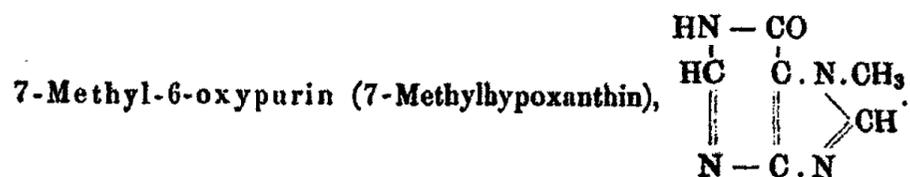
Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_4O_2Na$ .

Procente: Na 11.39.

Gef. » » 11.44, 11.1.

#### Verwandlung des Paraxanthins in Caffeïn.

Wie zu erwarten war, gelingt dieselbe sehr leicht auf nassem Wege. 0.5 g Paraxanthin wurden mit 2.9 ccm Normal-Kalilauge übergossen und nach Zugabe von 0.4 g Jodmethyl eine Stunde im geschlossenen Rohr unter recht häufigem Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Zum Schluss wurde das Rohr geöffnet und der kleine Rest unverbrauchten Jodmethyls durch weiteres Erwärmen verjagt. Die klare Lösung schied dann in der Kälte nach kurzer Zeit das Caffeïn als weisse Krystallmasse ab. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol zeigte die Base den Schmelzpunkt 233–234° und die übrigen Eigenschaften des Caffeïns.



Uebergiesst man 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin mit der achtfachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96, so färbt sich die Flüssigkeit beim gelinden Erwärmen sofort braun, und die ungelöste Masse wird beim Umschütteln schwarz. Man fügt Jodphosphonium im Ueberschuss hinzu und erwärmt unter häufigem Umschütteln auf 60–70°. Im Laufe von  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Stunde tritt klare Lösung

und völlige Entfärbung der Flüssigkeit ein. Verdampft man dieselbe auf dem Wasserbade, so bleibt das jodwasserstoffsäure Methyloxypurin als farblose krystallinische Masse zurück, welche sich in Wasser sehr leicht löst. Um aus dem Salz die freie Base zu isoliren, ist die sonst übliche Zerlegung durch Silberoxyd nicht zu empfehlen, weil sie ein gallertiges Silbersalz bildet. Viel bessere Resultate erhält man mit Bleicarbonat. Man löst deshalb 1 Theil Jodhydrat in 20 Theilen Wasser, kocht mit wenig Thierkohle, fügt zum Filtrat 2 Theile möglichst reines Bleicarbonat und kocht, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Die filtrirte Lösung wird zur Entfernung kleiner Mengen Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat mit etwas Thierkohle gekocht und die klare farblose Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dabei bleibt das Methylhypoxanthin als farblose krystallinische Masse zurück; wurde die Behandlung mit Thierkohle versäumt, so war das Product schwach röthlich gefärbt.

Die Ausbeute an der farblosen, schon fast reinen Base betrug  $\frac{2}{3}$  der angewandten Chlorverbindung.

Zur Reinigung wird das Methyloxypurin in ungefähr 120 Theilen siedenden Alkohols gelöst. Aus der etwas eingedampften Flüssigkeit krystallisirt es beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln. Dieselben wurden für die Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_6N_4O$ .

Procente: C 48.00, H 4.00, N 37.33.  
Gef.     »     » 47.83,   » 4.15,   » 37.27.

Das 7-Methyl-6-oxypurin schmilzt im Capillarrohr rasch erhitzt nicht ganz constant gegen  $355^{\circ}$  und färbt sich unter schwacher Gasentwicklung braun. In Wasser ist es besonders in der Wärme recht leicht löslich und reagirt neutral. Aus der concentrirten warmen Lösung krystallisirt es in sehr feinen, meist zu kugligen Aggregaten verwachsenen Nadeln. In verdünnter Salz- und Schwefel-Säure ist die Base sehr leicht löslich. Besonders schön ist ihr Nitrat. Aus warmer salpetersaurer Lösung scheidet es sich in grossen, compacten und manchmal flächenreichen Krystallen ab.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, derselbe löst sich in warmer verdünnter Salpetersäure, und beim Erkalten scheidet diese Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, ein sehr feines, weisses, krystallinisches Pulver aus.

Das Chloroplatinat ist in warmem Wasser, welches etwas freie Salzsäure enthält, leicht löslich und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten Lösung beim Abkühlen in rothen, ziemlich compacten Krystallen von wenig charakteristischer Form ab.

Schwerer löslich ist in Wasser das Aurochlorat. Aus der warmen; schwach salzsauren Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in gelben meist korallenförmigen Krystallaggregaten ab. Beim raschen Abkühlen bildet es zunächst kleine, vielfach büschelförmig verwachsene Nadeln, aber diese verwandeln sich leicht, besonders beim gelinden Erwärmen, in ein körniges gelbes Pulver, in welchem man jetzt unter dem Mikroskope wieder kleine häufig korallenförmig verwachsene Krystallaggregate erkennt.

Die Methylierung des 7-Methyl-6-oxypurins (Monomethylhypoxanthin) lässt sich in analoger Weise wie diejenige des Hypoxanthins selbst, welche von Krüger <sup>1)</sup> beschrieben ist, leicht bewerkstelligen und führt zu dem gleichen Dimethylhypoxanthin. 2 g reine Monomethylverbindung werden mit 20 ccm Wasser, 20 ccm Methylalkohol, 2 g Jodmethyl und der für 1 Atom berechneten Menge Natriummethylat in Methylalkohol im geschlossenen Rohr 3 1/2 Stunden auf 75—80° erwärmt. Die stark verdampfte Lösung scheidet beim Erkalten die von Krüger beschriebene Jodnatriumverbindung des Dimethylhypoxanthins als Nadeln ab. Dieselben wurden filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 3 g. Das Rohproduct wurde unter Zusatz von etwas Jodnatrium aus wenig 75-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Lufttrocken hatte die Verbindung die von Krüger angegebene Zusammensetzung.

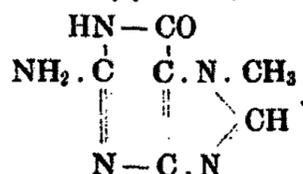
Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O + NaJ + 3H_2O$ .

Procante:  $H_2O$  14.67, Na 6.25, J 34.51, C 22.83, H 3.80.

Gef. » » 14.64, » 6.19, » 35.54, » 22.64, » 4.03.

Die aus der Jodnatriumverbindung in Freiheit gesetzte Base zeigte gleichfalls die von Krüger und später von mir <sup>2)</sup> beschriebenen Eigenschaften des Dimethylhypoxanthins.

7-Methyl-2-amino-6-oxypurin (7-Methylguanin),



Die Einwirkung des Ammoniaks auf das 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin erfolgt verhältnissmässig schwer. Zur vollständigen Umsetzung ist es deshalb nöthig, die Chlorverbindung mit der 12-fachen Menge wässrigem Ammoniak, welches bei 5° gesättigt ist, 6 Stunden auf 150° zu erhitzen. Die Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle abscheidet, wird ohne Filtration zur Trockne verdampft, der Rückstand

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2231.

erst mit kaltem Wasser gewaschen, dann in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure wieder gefällt. Der hierbei entstehende amorphe Niederschlag verwandelt sich beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade in eine voluminöse krystallinische Masse, welche nach dem Erkalten filtrirt wird. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. der Chlorverbindung. Für die Analyse war das Product aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N_5O$ .

Procente: C 43.64, H 4.24, N 42.42.

Gef. » » 43.72, » 4.54, » 42.25.

Noch etwas reiner gewinnt man die Base durch Krystallisation des Hydrochlorats. Man löst sie zu dem Zwecke in der 6-fachen Menge heisser Salzsäure vom spec. Gewicht 1.07 und krystallisirt die beim Erkalten ausfallenden, schönen, farblosen Nadeln oder Prismen nochmals aus Salzsäure. Die aus dem Salz regenerirte und aus heissem Wasser krystallisirte Base bildet sehr feine, farblose Nadeln, welche nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei sind. Im Capillarrohr rasch erhitzt, beginnt sie gegen 390° sich zu färben und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in ungefähr 900 Th. kochendem Wasser, in Alkohol ist sie viel schwerer löslich.

In heisser, stark verdünnter Salpetersäure löst sich die Base schwerer, als in Salzsäure, und beim Erkalten krystallisirt das Nitrat in Eisblumen ähnlichen Aggregaten. In warmer, sehr verdünnter Schwefelsäure löst sie sich leicht, und bei genügender Concentration krystallisirt in der Kälte das Sulfat in äusserst feinen, biegsamen Nadeln. Dieselben verwandeln sich aber in Berührung mit der Mutterlauge spontan und manchmal recht schnell in eine derbe Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop als hübsche, langgestreckte, häufig sechsseitige Plättchen erscheint.

Das Chloroplatinat fällt aus der kalten Lösung des Hydrochlorats durch Platiuchlorid in feinen, gelben Nadeln, welche unter dem Mikroskop wie unregelmässige Spiesse aussehen. Dieselben lösen sich in der erwärmten Mutterlauge ziemlich leicht, aber in der Regel fällt dann bald ein anderes Salz als gelbes Krystallpulver von wesentlich verschiedener Form aus, welches sowohl in Wasser wie in verdünnter Salzsäure, selbst in der Hitze, recht schwer löslich ist. Die Erscheinung ist ähnlich wie bei dem Sulfat und scheint durch Dimorphie verursacht zu sein.

Das Aurochlorat fällt aus der salzsauren Lösung in sehr feinen, gelben Nadeln, es löst sich in der Wärme wieder leicht und krystallisirt in der Kälte als lange, biegsame, gelbrothe Nadeln.

Die Base wird durch verdünnte Alkalien schon in der Kälte, allerdings nicht momentan, gelöst, aber schon durch Kohlensäure

wieder gefällt. Aus sehr concentrirter Natronlauge krystallisirt das Natriumsalz in der Kälte als äusserst feine Nadeln. In warmem wässrigem Ammoniak löst sich die Base schon schwer, aber doch erheblich leichter, als in reinem Wasser. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen farblosen Niederschlag.

Aus der salpetersauren Lösung der Base fällt Silbernitrat ebenfalls ein farbloses amorphes Product. Dasselbe löst sich in heisser verdünnter Salpetersäure und krystallisirt daraus in feinen Nadelchen.

Dass die Base eine Guanidingruppe enthält, beweist ihre Spaltung durch Chlor. 1.5 g wurden in 10 ccm Salzsäure von 20 pCt. heiss gelöst und nach dem Abkühlen in die durch Krystallisation breiartig gewordene Masse langsam 1 g Kaliumchlorat in kleinen Portionen, unter gleichzeitiger mässiger Kühlung, eingetragen. Unter Entwicklung von Kohlensäure entstand eine klare Lösung, welche nur schwach die Murexidreaction zeigte. Sie wurde im Vacuum bei 45—50° verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, um das Chlorkalium zu entfernen, die Lösung wieder verdampft, dann in Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisirt und mit Natriumpikrat gefällt. Das Guanidinpicrat zeigte die charakteristische Krystallform, die Löslichkeit und die Zusammensetzung dieses Salzes.

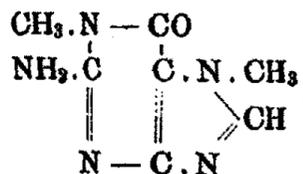
Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_6O_7$ .

Procente: N 29.2.

Gef. » » 29.3.

Die Ausbeute betrug allerdings nur 25 pCt. der Theorie, aber die Spaltung der Guanine ist niemals ein glatt verlaufender Vorgang.

1.7-Dimethyl-2-Amino-6-Oxypurin (1.7-Dimethylguanin),



Die Base entsteht aus 1.7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin, welches für die zuvor beschriebene Synthese des Paraxanthins diente, durch Erhitzen mit Ammoniak. 1 g der Chlorverbindung wird mit 50 ccm einer wässrigen, 18-procentigen Ammoniaklösung 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 130—135° erhitzt. Die nach völligem Erkalten abgeschiedenen Krystalle, deren Menge ungefähr 60 pCt. des Chlorkörpers beträgt, werden abfiltrirt und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches sehr rasch bei 100° und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure entweicht. Die Bestimmung desselben hat keine scharfen Zahlen gegeben. Zwei Proben, welche an der Luft, aber bei ziemlich niedriger Temperatur trocken geworden waren,

verloren bei 100° 15.4 pCt. bzw. 15.5 pCt. an Gewicht, während die Formel  $C_7H_9N_5O + 2H_2O$  16.7 pCt. verlangt. Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_5O$ .

Procente: C 46.92, H 5.02, N 39.11.

Gef. » » 46.53, » 5.16, » 39.10.

Die Verbindung schmilzt ohne Gasentwicklung zwischen 338° und 340° (corr. 343–345°) zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, in welcher bei wenig höherer Temperatur lebhaft Gasentwicklung stattfindet.

Das Nitrat ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in kleinen, farblosen, meist plattenartigen Krystallen ab. Aehnlich verhält sich das Sulfat, welches in farblosen Nadeln oder Prismen krystallisirt. Das später noch erwähnte Hydrochlorat bildet gleichfalls Nadeln. Das Chloroplatinat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, jedenfalls viel schwerer, als das entsprechende Salz des isomeren 3,7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurins<sup>1)</sup> und krystallisirt beim Erkalten in hellgelben, sehr feinen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser ist auch das Aurochlorat. Es krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln oder schmalen langen Blättern.

#### Oxydation des 1,7-Dimethylguanins zu Methylguanidin.

Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie bei dem 7-Methylguanin, und das resultirende Methylguanidin wurde auch hier als schwerlösliches Pikrat isolirt.

0.5 g Dimethylguanin wurden in 30 ccm 20-procentiger Salzsäure warm gelöst. Beim Erkalten schied sich das Hydrochlorat in sehr feinen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllten. In die Masse wurde dann allmählich 0.25 g Natriumchlorat eingetragen und die dabei eintretende Erwärmung durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt. Nachdem klare Lösung eingetreten war, blieb die Flüssigkeit, welche die Murexidreaction nur sehr schwach zeigte, eine halbe Stunde stehen und wurde dann im Vacuum bei 50° verdampft. Der Rückstand löste sich klar in Wasser und gab nach dem Neutralisiren mit Natronlauge auf Zusatz von 10 ccm einer Natriumpikratlösung, welche  $\frac{1}{10}$ -normal war, 0.2 g Methylguanidinpikrat als gelben krystallinischen Niederschlag. Aus heissem Wasser krystallisirte er in gelben langen Blättern, welche bei 200° schmolzen und sich über 250° langsam unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zersetzten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1843.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4O_7$ .

Procente: N 27.8.

Gef. » » 27.6.

Nach der Analyse und der Aehnlichkeit mit dem Guanidinpikrat kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Product das Salz des Methylguanidins ist, obschon der Schmelzpunkt des Pikrats von Brieger etwas niedriger (bei  $192^\circ$ ) angegeben ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Georg Giebe aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

#### 428. Wiktor Syniewski: Ueber die lösliche Stärke.

(Eingegang. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die unter obigem Titel im 14. Hefte dieser Berichte (S. 2108) erschienene Arbeit von A. Wróblewski nöthigt mich zur Veröffentlichung der Resultate, welche ich bei meinen Arbeiten über lösliche Stärke erhalten habe. Hierzu sehe ich mich umso mehr veranlasst, da ich die lösliche Stärke mittelst einer ganz anderen Methode erhalte, beinahe theoretische Ausbeuten hierbei erziele und meine Resultate auch etwas mehr Licht auf die Natur der löslichen Stärke werfen und gewisse Widersprüche in den Beobachtungen bisheriger Forscher, die auch über lösliche Stärke gearbeitet haben, erklären. W. Nägeli, Jaquelin, Pfeifer und Tollens, Zulkowski, Kantorowicz und Neustadt haben mit einer im warmen oder heissen Wasser löslichen Stärke gearbeitet. A. Wróblewski giebt an, dass seine Stärke sich bis zu 4 pCt. in Wasser löst, vermuthlich in kaltem, da er dies nicht genau angiebt; diese Stärke reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt mit Jod eine rein blaue Färbung. Ueber weitere charakteristische Merkmale dieses Körpers macht Wróblewski keine Angaben; er führt nur seine Meinung an, dass »lösliche Stärke nichts anderes ist als ein Product der Hydrolyse der Stärke, das erste Dextrin«.

Zur Gewinnung der löslichen Stärke habe ich nachstehendes Verfahren beobachtet: 50 g käuflichen Natriumsuperoxyds wurden vorsichtig und portionenweise in 500 g Wasser, das gut gekühlt wurde, eingetragen. In obige Lösung wurden 50 g Kartoffelstärke, mit 500 g Wasser angerührt, hineingebracht. Die hierbei entstandene Gallerte, welche mit Gasbläschen durchsetzt war, wurde sammt dem Kolben in kaltes Wasser gestellt und von Zeit zu Zeit gerührt. Nach einer

Stunde wurde die Masse vollkommen flüssig, die Gasblasen, die sich sehr reichlich entwickelt haben, bilden jetzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen Schaum. Durch eine Reihe besonderer, auf der Polarisation beruhender Versuche, habe ich festgestellt, dass eine einstündige Einwirkung der auf einander reagirenden Körper vollkommen genügt und dass eine längere Einwirkung hierbei keinen Zweck hat<sup>1)</sup>. Nach einer Stunde giebt man zur Lösung eine genügende Menge Alkohol von 95° Tr. hinzu, wodurch eine zähe klebrige Masse gefällt und der Ueberschuss der Lauge entfernt wird. Diese Masse wird in kaltem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und dann durch Eintropfenlassen von Essigsäure neutralisirt; an Stelle der Essigsäure kann man auch, wenn zur späteren Fällung nicht zu viel Alkohol verwendet wird, mit derselben Wirkung Salzsäure verwenden. Der aus der neutralen Lösung gefällte Körper wird neuerdings in Wasser gelöst und unter Abkühlung angesäuert. Nach mehrmaliger Fällung mit Alkohol und Wiederauflösung erhält man eine Lösung, aus der zuletzt Alkohol einen Körper herausfällt, welcher blos Spuren von Asche enthält<sup>2)</sup>. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Körpers liess man einige Zeit stehen, wobei eine geringe Menge gelblicher Flocken entstand und die über denselben stehende Flüssigkeit vollkommen klar wurde. Aus dieser Lösung wurde die Stärke mit Alkohol von 95° Tr. gefällt, mit Alkohol abgerieben, auf einem Filter gesammelt, mit wasserfreiem Aether vollkommen ausgewaschen und zuletzt im erwärmten Vacuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man einen schneeweissen, amorphen Körper ohne Geruch und Geschmack, welcher bei der Analyse ergab:

Gef. Procente: C 42.90, 42.76; H 6.56, 6.59.

Diese Zahlen können einer Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} = 3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$  oder einem Vielfachen derselben entsprechen, welche für C = 42.85 und H = 6.34 pCt. verlangen. Die Molekulargrösse dieses Körpers werde ich später zu bestimmen versuchen.

Der von mir erhaltene Körper ist in kaltem Wasser leicht löslich. Stärkere als etwas über 12.5 procentige Lösungen konnte ich bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten. In der Wärme scheint er sich in Wasser in jedem Verhältnisse zu lösen. Die wässrigen Lösungen werden von Jod vollkommen rein blau gefärbt und, auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, nicht verändert; sie zeigen nach der Abkühlung und Hinzugabe von Jod immer reine

<sup>1)</sup> Anders verhält sich die Sache, wenn wir die alkalische Lösung nach einer Stunde kochen, dann ist die Reaction tiefgehend und aus einer derartig behandelten Lösung abgeschiedene Stärke zeigt bereits mit Jod eine violet-blaue Färbung.

<sup>2)</sup> Die lösliche Stärke von Wróblewski enthielt 0.92 pCt. Asche.

und intensiv blaue Färbungen. Der Körper reducirt nicht Fehling'sche Lösung; die wässrigen Lösungen drehen das polarisirte Licht nach rechts, jedoch verändert sich die specifische Drehung mit der Concentration, wie dies die von mir erhaltenen Resultate zeigen.

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gewicht der Lösung bei 20°	Spec. Drehung bei 20° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
2.50570	1.007739	182.66°
3.74254	1.012601	184.13
4.53320	1.015690	185.72
5.79170	1.020605	186.45
10.15720	1.038620	188.91
12.59520	1.049080	189.51

Ich bemerke ausdrücklich, dass obige Zahlen nicht als endgültig feststehende angesehen werden können, da ich die Anzahl der Versuche nicht als hierzu genügend ansehen kann und ich auch bei meinen Versuchen, die im Juli d. J. angestellt wurden, die Temperatur von 20° während der Dauer eines Versuches im Rohre längere Zeit nicht halten konnte, da ich über ein Polarimeter mit Kühlvorrichtung nicht verfügte. Demnächst werde ich meine diesbezüglichen Versuche wiederholen und erweitern.

Im Allgemeinen jedoch lässt sich aus den oben angeführten Zahlen sehr gut ersehen, in wie weiten Grenzen sich die specifische Drehung mit der Concentration ändern kann, und dass die specifische Drehung mit der Abnahme der Concentration der Lösungen auch abnimmt. Nur ist das Verhältniss der Abnahme der Drehung bei verdünnteren Lösungen grösser, als bei den mehr concentrirten, was man leicht ersehen kann, wenn man sich aus den obigen Zahlen die betreffende Curve construirt.

In dieser Eigenschaft der löslichen Stärke wird wohl der Grund für die Divergenz der bisherigen<sup>1)</sup> Angaben für [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> von Nägeli 175—177°, Brown und Morris 186.8°, Brown und Heron 195°, A. Mayer 193.4° für Amylodextrin und 198.1° für Amylose), der löslichen Stärke oder auch des von derselben nicht genau unterschiedenen Amylodextrins zu suchen sein, wobei vielleicht auch die fragliche Reinheit der betreffenden Präparate eine bedeutende Rolle mitgespielt haben mag. Endlich muss ich bemerken, dass die Ausbeute der löslichen Stärke bei meiner Darstellungsmethode ca. 90 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Der Verlust von 10 pCt. ist ein blos mechanischer, da, wie man sich mit der Polarisationsmethode überzeugen

<sup>1)</sup> B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Breslau 1888, und Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft, Berlin 1893.

kann, die unlösliche Stärke der Kartoffel in lösliche vollkommen quantitativ übergeführt wird. Ich glaube auch, dass man auf die oben angeführten Beobachtungen eine gute Methode der Stärkebestimmung durch Polarisierung aufbauen können.

Weitere Versuche über die von mir erhaltene lösliche Stärke sind im Gange.

Lemberg, techn. Hochschule.

Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

**429. Albert Edinger: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine.**

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wie ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt habe, entsteht bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin neben chlorirten Producten eine eigenartige schwefelhaltige Verbindung (Thiochinanthren), deren einfachste empirische Formel  $C_9H_5NS$  wäre. Die schon damals sich aufdrängende Vermuthung, welche die verdoppelte Formel  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  annehmen liess, hat nunmehr ihre Bestätigung gefunden.

Eine nach der Baumann-Frömm'schen<sup>2)</sup> Methode (Lösungsmittel Naphthalin) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 314, berechnet wird für  $C_{18}H_{10}N_2S_2 : 318$ .

Eine Reihe weiterer Versuche haben abermals bestätigt, dass die genannte Schwefelverbindung ausserordentlich beständig gegen Oxydations- und Reductions-Mittel ist, dass sie sich im Vacuum unzersetzt sublimiren lässt und beim Destilliren mit Kupferpulver nicht entschweifelt wird. Daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass im Thiochinanthren der Schwefel in einem anthracenartigen Ringe steht, und ferner, da beim Zerstören der Schwefelbase mit Salpetersäure im Rohr Pyridin-Mono- und Dicarbonsäure entstehen, also der Angriffspunkt der Reaction im sogen. Benzolkern liegt, dass dem Körper die Constitution:



zukommt.

Die genannte Verbindung ist ferner auf ihre physiologischen Eigenschaften von Hrn. Dr. Treupel untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der beiden Schwefelatome in den Chinolinkern diesem seine giftigen Eigenschaften voll-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 310; diese Berichte 29, 2456.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1431.

ständig nimmt; wir haben hier eine ähnliche Erscheinung vor uns, wie sie beim Cyankalium und Rhodankalium vorliegt.

Diese Thatsachen veranlassten mich, die Chlorschwefelreaction auf das Gebiet der Substitutionsproducte des Chinolins, ferner auf das Isochinolin und Pyridin auszudehnen.

Das Resultat der ausgeführten Versuche kann dahin zusammengefasst werden, dass dem Thiochinanthren analoge Schwefelbasen nur bei solchen Verbindungen sich bilden, bei denen das Stickstoffatom so functionirt wie beim Chinolin; in den anderen Fällen, auch bei den Oxychinolinen, wurde eine geschwefelte Base nicht erhalten; man kann somit aus der Bildung oder Nichtbildung eines schwefelhaltigen Substitutionsproductes schliessen, ob man es mit einem Körper zu thun hat, dessen Halogen-Alkyl-Additionsproducte mit Kali und feuchtem Silberoxyd die Reactionen der Chinolinreihe geben, oder ob ein solcher vorliegt, welcher die Erscheinungen der Pyridin-Isochinolin-Reihe (ev. auch Oxychinolinreihe) zeigt. Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, dass im Pyridinring volle centrale Bindungen vorhanden sind und ebenso im stickstoffhaltigen Ringe des Isochinolins, so ergibt sich, da der Eintritt der Schwefelatome bisher nur in den stickstofffreien Ringen beobachtet werden konnte, folgendes Resultat: Die Substitution von Wasserstoff durch Schwefel in genannter Form findet nur dann statt, wenn wir eine stickstoffhaltige Base vor uns haben, welche wenigstens einen Benzolkern mit vollen centralen Bindungen aufzuweisen hat, dagegen nie, wenn im Benzolkern nur eine partielle centrale Bindung vorhanden ist, oder ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist<sup>1)</sup>.

Im Folgenden seien in aller Kürze diejenigen Producte angegeben, welche man bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Ortho-Toluchinolin, Ortho- und Para-Oxychinolin, sowie Isochinolin und Pyridin erhält.

Bei der Einwirkung sowohl von  $S_2Cl_2$  als von  $SCl_2$  auf Ortho-toluchinolin wird die Methylgruppe eliminirt und entstehen Derivate des gewöhnlichen Chinolins. Dieselben sind aber keineswegs identisch mit den aus Chinolin und Chlorschwefel gewonnenen Producten. Bei der Reaction zwischen  $S_2Cl_2$  auf Ortho-Toluchinolin entsteht ein Körper, bei dessen Analyse folgende Procentzahlen gefunden wurden.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3C_9H_4NS)_2$	Ber. für $(C_9H_5NS)_2$
C:	a) 68.05 b) 67.98	69.4	67.9
H:	a) 4.35 b) 4.50 c) 4.65 d) 4.81	4.0	3.14
N:	a) 8.52 b) 9.1	8.09	8.9
S:	a) 20.0 b) 19.7 c) 19.6	18.5	20.0

<sup>1)</sup> Der Eintritt der Hydroxyl-Gruppe in den Benzolkern scheint für die Chlorschwefelreaction denselben Einfluss zu haben, wie das Umschlagen der centralen Bindungen aus dem Benzolkern in den Pyridinkern.

Aus diesen Analysen-Zahlen geht hervor, dass die Methylgruppe thatsächlich herausgeworfen ist; nur das Zuviel an Wasserstoff konnte bisher nicht aufgeklärt werden, und es muss einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben, ob bei der Reaction gleichzeitig eine Hydrirung eingetreten ist.

Bei der Einwirkung von  $\text{SCl}_2$  auf Ortho-Toluchinolin (Temperatur ungefähr  $150^\circ$ ) entsteht dieselbe Schwefelverbindung (Ausbeute 15 pCt.); ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb  $360^\circ$ . Sie ist bimolekular und liefert beim Oxydiren mit Salpetersäure im Rohr reine Nikotinsäure. Der Hauptmenge nach jedoch entstehen Halogenproducte des Chinolins und zwar 1) das Bz-1.3-Dichlorchinolin (Schmp.  $104^\circ$ ) und 2) ein Tetrachlorchinolin (Schmp.  $121^\circ$ ). Das Erstere wird gewonnen, wenn man die salzsaure gereinigte Lösung des Reaktionsgemenges aus  $\text{SCl}_2$  und Ortho-Toluchinolin mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt und ist identisch mit dem von La Coste <sup>1)</sup> beschriebenen.

Chlorbestimmung: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_5\text{NCl}_2$ .  
 Procente: Cl 35.86.  
 Gef. » » 35.80.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt.

Das Tetra-Chlorchinolin wird aus den in Salzsäure unlöslichen Rückständen des Reaktionsgemenges durch Ausziehen mit Eisessig gewonnen.

Chlorbestimmung: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_3\text{NCl}_4$ .  
 Procente: Cl 53.2.  
 Gef. » » 52.9.

Bei den nunmehr folgenden Körpern wurden, trotzdem stets nur  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  zur Anwendung kam, lediglich Halogensubstitutionsproducte erhalten: Aus Ortho-Oxychinolin entstand als Hauptproduct das Hedebrand'sche <sup>2)</sup> Dichlororthoxychinolin (Schmp.  $179^\circ$ ). Aus Para-Oxychinolin wurde unter den nämlichen Umständen ein Monochlorproduct vom Schmp.  $187^\circ$ , aus dem Isochinolin ein Trichlorproduct vom Schmp.  $124^\circ$  gewonnen. Beim Pyridin wurde bis jetzt keine feste analysenreine Verbindung dargestellt <sup>3)</sup>.

Freiburg i.Br. Med.-chem. Universitäts-Laboratorium. Sept. 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 561.

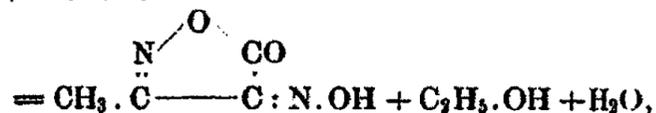
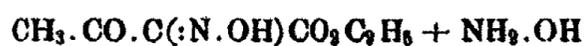
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2980.

<sup>3)</sup> Die ausführliche Beschreibung der erhaltenen Körper wird demnächst im »Journal für praktische Chemie« erfolgen.

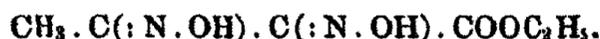
430. M. Z. Jovitschitsch: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Isonitrosoacetessigester und salzsaurem Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. October.)

Wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, entsteht bei der Einwirkung dieser beiden Körper aufeinander ausschliesslich das Oximidomethylisoxazoln,



und nicht, wie es zu erwarten wäre, der Diisonitrosobuttersäureester,



Da ich aber den obigen Körper, obwohl er glatt entstand, bei Weitem nicht in quantitativer Ausbeute bekam, bemühte ich mich, den Grund dafür zu finden. Ich behandelte früher nur kleine Portionen der auf einander wirkenden Reagentien, und zwar so, dass die Mutterlauge des ausgeschiedenen Oximidomethylisoxazolons noch einmal behufs Vervollständigung der Reaction auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Dabei aber ging ein grosser Theil des von der Reaction noch nicht ergriffenen Isonitrosoacetessigesters verloren.

Diesmal behandelte ich 125 g von dem Ester in vier Portionen und mit jeder verfuhr ich in der von mir angegebenen Weise, mit dem Unterschiede, dass die Mutterlauge des ausgeschiedenen Oximidomethylisoxazolons, zusammengebracht, zwei bis drei Mal ausgeäthert wurden. Auf diese Weise bekam ich 65 g direct ausgeschiedenen und nach der Aetherverdunstung noch 10 g zurückgebliebenen Oximidomethylisoxazolons. Schliesslich neutralisirte ich die ausgeätherte Mutterlauge mit Natriumcarbonat, wobei noch eine reichliche Fällung von einem, zuerst von Roland Scholl<sup>2)</sup> aus Isonitrosoacetone und Hydroxylamin dargestellten Körper  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  in einer Menge von 10 g entstand.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 42.10, H 5.27, N 24.56.

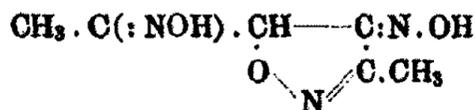
Gef. » » 42.23, » 5.15, » 24.45.

Wie bekannt, verwandelt sich der Isonitrosoacetessigester, mit Alkalien behandelt, in Isonitrosoacetone, und wie eben erwähnt, entsteht aus diesem und Hydroxylamin der Körper  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ , für

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2675.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1287.

welchen Scholl auf Grund seiner, in diesem Jahre veröffentlichten Arbeiten die Constitutionsformel



aufstellte, und somit ihn den Isoxazoloximen einreichte.

Wenn man dies berücksichtigt, dann ist auch die Entstehung dieses Körpers aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin in salzsaurer Lösung, wie ich sie fand, leicht erklärlich.

#### 431. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss der Gährungserscheinungen.

(Eingegangen am 15. October.)

E. Buchner veröffentlicht im Bd. 30 dieser Berichte, S. 117 und 1110, unter dem Titel: »Alkoholische Gährung ohne Hefezellen« ein Verfahren, welches die Trennung der Gährwirkung von der lebenden Hefezelle bezweckte. Da ich mich zur gleichen Zeit mit der Zersetzung von Pflanzenalkaloiden durch Bacterien, Spross- und Schimmel-Pilze beschäftigte, so erschien mir das Verfahren von Buchner ganz ausserordentlich geeignet, um schnell zum Ziele zu gelangen. Bedenken erregten mir nur die auf S. 123 der Arbeit veröffentlichten mikroskopischen und bacteriologischen Untersuchungen, aus denen sich ergab, dass der zu den Gährungsversuchen verwendete Hefepresssaft sich auf Peptongelatine niemals steril erwies, sondern in 1 ccm ca. 50 — 100 Keime enthielt. Die Filtrationsversuche durch sterilisirte Berkefeld-Filter erschienen mir ebenso wenig einwandfrei, da mir die unsichere Wirkung der Berkefeld'schen Kieselguhrfilter aus der Arbeit von Severin-Jolin: »Einige Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit von Kieselguhrfiltern« (Zeitschr. f. Hygiene 17, 517), sowie aus eigener Erfahrung bekannt waren und die eigenartige Sporenbildung der Hefen besondere Schwierigkeiten verursachen musste. Ich glaubte jedoch den genau nach der Buchner'schen Vorschrift gewonnenen Hefepresssaft leicht dadurch vollkommen steril erhalten zu können, wenn zur Filtration die von Kitasato (Zeitschr. f. Hygiene 10, 269) angegebene Filtrirvorrichtung verwendet würde.

Kitasato verwendet als Filter eine poröse Porcellankerze, wie beim Filter nach Chamberland.

Der mit dieser Abweichung von mir hergestellte Presssaft besass genau die von Buchner beschriebenen Eigenschaften, nur das spec.

Gewicht wurde etwas höher gefunden. Die bacteriologische Untersuchung auf Würze- und Nähr-Gelatine in Petri'schen Culturschaalen ergab vollständige Sterilität des Presssaftes. Als ich jedoch die Gährungsversuche mit steriler Rohrzuckerlösung vornehmen wollte, stellte sich heraus, dass mit dem von mir hergestellten Presssaft unter keinen Umständen irgend welche Gährungserscheinungen hervorzurufen waren. Sterile Lösungen von Trauben- und Milch-Zucker zeigten mit Hefepresssaft, in der von Buchner vorgeschriebenen Weise versetzt, selbst nach 14-tägigen Stehen unter Watteverschluss keine Spur von Kohlensäureentwicklung.

Wenn auch wie Firotni (Zeitschr. f. Hygiene 4, 288) behauptet, die Porcellanfilter den Uebelstand besitzen sollen, nicht alle gelösten Stoffe durchzulassen und hierin der Grund meiner abweichenden Resultate gesucht werden kann, so erscheint mir doch andererseits der Beweis für eine Gährung ohne lebende Hefezellen, ein Umstand der zu der Pasteur'schen Theorie im vollstem Gegensatz stände, nicht eher möglich, als bis bei diesen Versuchen die Mitwirkung irgend welcher Mikroorganismen vollständig ausgeschlossen ist. Sicherlich ist die Ausschaltung dieser Nebenwirkungen bei dem eigenartigen Charakter der hier in Frage kommenden Mikroorganismen keine einfache Aufgabe, meines Erachtens kann aber die Intensität der Gährungserscheinungen, speciell der Kohlensäureentwicklung, niemals als Maass der Beurtheilung für die Nichtmitwirkung der neben dem Hefeenzym im Presssaft vorhandenen Mikroorganismen angenommen werden.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass die obigen Versuche auf meine Veranlassung von Hrn. Pritzko w wiederholt wurden, der jedoch zu gleichem Resultate wie ich gelangte.

Charlottenburg, den 14. October 1897.

482. F. Herrmann: Ueber das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel  $C_nH_{2n+2}$  zu bestimmen.

(Eingegangen am 18. October.)

Die allgemeine Lösung dieses Problems ist bekanntlich von dem englischen Mathematiker Cayley gegeben worden. In einer soeben erschienenen Abhandlung <sup>1)</sup> hat Losanitsch bemerkenswerthe Gesetzmässigkeiten bezüglich der Isomeren homologer Reihen der Paraffine aufgestellt und dadurch dem Problem ein gewisses analytisches Inter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 1917.

esse verliehen, welches dasselbe bisher nicht besessen hat. Wenn es indessen gilt, die Anzahl der isomeren Paraffine von  $n$  Atomen Kohlenstoff auf möglichst einfache Weise zu ermitteln, so empfiehlt sich der von Losanitsch eingeschlagene Weg nicht.

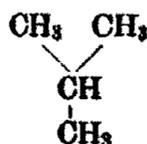
Vor einer Reihe von Jahren habe ich in diesen Berichten eine kurze Notiz <sup>1)</sup> über das fragliche Problem erscheinen lassen und dabei angegeben, dass es mir gelungen sei, eine Methode ausfindig zu machen, welche in etwas concreterer Fassung als die Cayley'sche die sichere Berechnung der isomeren Paraffine von der Formel  $C_nH_{2n+2}$  ermöglicht. Ich habe es mir damals versagt, die gefundene Berechnungsmethode auch nur dem Principe nach anzudeuten, da ein derartiger Stoff von dem Verhandlungsmaterial dieser Blätter zu weit abliegt. Obgleich in dieser Beziehung meine Meinung nicht geändert ist, so möchte ich mir doch erlauben über die damals gefundene Berechnungsmethode einige Andeutungen zu geben, um den Lesern der Abhandlung von Losanitsch zu zeigen, auf wieviel einfachere und vor allen Dingen übersichtlichere Weise man durch Betrachtungen von gleich elementarer Natur zur Lösung des besprochenen Problems gelangen kann.

In dem Kohlenstoffgerüst eines Paraffines können Kohlenstoffatome von vier verschiedenen Bindungsweisen vorkommen, welche je nach dem sie mit einem, mit zwei, mit drei oder mit vier anderen Kohlenstoffatomen in directer Bindung stehen, als primär, secundär, tertiär oder quaternär gebundene unterschieden werden. Die Anzahlen der vorkommenden secundär, tertiär oder quaternär gebundenen Kohlenstoffatome sind völlig unabhängig von einander. Dagegen ist die Anzahl der vorhandenen, primär gebundenen Kohlenstoffatome abhängig von der Anzahl der in anderer Weise gebundenen. Werden die Anzahlen der vorkommenden primär, secundär, tertiär und quaternär gebundenen Atome der Reihe nach mit  $p$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $q$  bezeichnet, so dass  $p + s + t + q = n$ , so ist, wie leicht bewiesen werden kann,  $p = 2 + t + 2q$ , d. h. sobald tertiär oder quaternär gebundene Atome vorkommen, so ist die Anzahl der primär gebundenen unabhängig von der Anzahl etwa vorhandener secundär gebundener Atome.

Kommen nur secundär gebundene Atome vor, so ist die Anzahl der primär gebundenen stets  $p = 2$ . Dieser Fall umfasst die Paraffine mit normaler Kohlenstoffkette, bei denen Isomere nicht möglich sind. Ist  $t = 1$ ,  $q = 0$ , so ist  $p = 3$ ,  $s = n - 4$ . Dieser Fall umfasst die zweite Abtheilung der Paraffine, in welcher, wenn  $s > 1$ , Isomeren

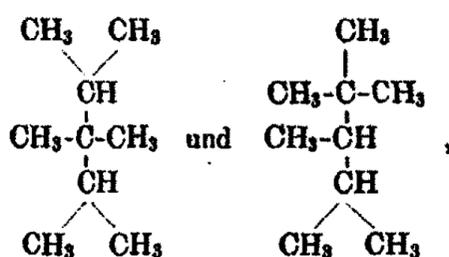
<sup>1)</sup> Ebendasselbst 13, 792.

vorkommen. Dieselben können leicht gefunden werden; wenn wir uns den Typus der Abtheilung:



vorstellen und untersuchen, auf welcher verschiedenen Art es möglich ist,  $n - 4$  secundär gebundene Kohlenstoffatome an Stelle der drei gleichwerthigen Bindungsstriche einzuschieben. Die Anzahl dieser Möglichkeiten ist in der Ausdrucksweise der Combinatorik gleich der Summe der Complexionen von  $n - 4$  gleichwerthigen Elementen zur ersten, zweiten und dritten Klasse. Die zweite Abtheilung umfasst die Paraffine mit einer unverzweigten Seitenkette.

Bei der nächsten Abtheilung ist  $p = 4$ ,  $s = n - 5$ ,  $t = 0$ ,  $q = 1$ ; sie umfasst die Paraffine mit zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen, unverzweigten Seitenketten. Diese Andeutungen werden genügen, um zu erkennen, wie man weiter zu verfahren hat. Mit der steigenden Anzahl tertiär und quaternär gebundener Kohlenstoffatome steigert sich selbstverständlich die Complication. Insbesondere ist darauf zu achten, dass, sobald die Anzahl der tertiär oder quaternär gebundenen Atome grösser ist, als drei, oder deren Summe mindestens drei beträgt, die betreffende Abtheilung mehr, als einen Typus besitzt. So hat z. B. die Abtheilung  $p = 6$ ,  $s = n - 9$ ,  $t = 2$ ,  $q = 1$  die beiden Typen



aus deren jedem durch Einschubung von secundär gebundenen Kohlenstoffatomen verschiedene Isomere erhalten werden. Es würde zu weit führen, an diesem Orte auf die Hilfsmittel einzugehen, welche gestatten die Anzahl der Typen für die höheren Abtheilungen zu bestimmen. Während nach Losanitsch die Paraffine  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  71 verschiedene Arten<sup>2</sup> aufweisen, vertheilen sich dieselben nach obigem Verfahren auf nur 14 Abtheilungen, von denen nur 9 mehr als 10 Isomere umfassen. Die von Losanitsch für homologe Reihen gefundenen Gesetzmässigkeiten treten bei der angedeuteten Betrachtungsweise nicht hervor. Es besteht indessen eine Gesetzmässigkeit anderer Art, welche die Gesammtheit der möglichen isomeren Derivate bestimmter Gattung der Paraffine von  $n$  Kohlenstoffatomen zu

derjenigen solcher von  $n + 1$  Kohlenstoffatomen in Beziehung setzt. Die Gesamtzahl der überhaupt möglichen Monosubstitutionsproducte (selbstverständlich mit gleichem Substituenten) der isomeren Paraffine von  $n$  Atomen Kohlenstoff ist nämlich gleich der Anzahl der isomeren, primären, gesättigten Alkohole von  $n + 1$  Atomen Kohlenstoff.

Die oben erwähnte kurze Notiz hatte nur den Zweck zwei von Cayley gemachte positive Zahlenangaben zu berichtigen. Die Anzahl der isomeren Paraffine von 12 Atomen Kohlenstoff ist 355, diejenige der isomeren Paraffine von 13 Atomen Kohlenstoff ist 802. Nur die zweite Zahl befindet sich in Uebereinstimmung mit den Angaben von Losanitsch. Indessen glaube ich für die damals angegebenen Zahlen sichere Gewähr leisten zu können. Der undankbaren Aufgabe einer genauen Durchsicht der von Losanitsch gegebenen Zahlen wurde ich überhoben durch die Wahrnehmung, dass in der Tabelle zu Seite 1918 die Summe der Isomeren für  $C_{13}H_{28}$  unrichtig bestimmt ist, dieselbe beträgt nicht 354 sondern 355.

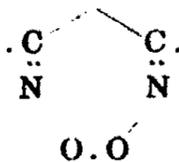
Winkel (Rheingau) im October 1897.

493. M. Z. Jovitschitsch: Ueber Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekanntem Ring enthalten.

[Auszug aus der Mittheilung d. kgl. serb. Akad. d. Wissenschaften zu Belgrad.]

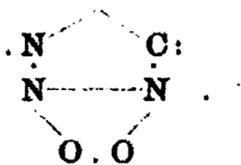
(Eingegangen am 19. October.)

Erst seit einigen Jahren ist die Constitution der Oxim-Hyperoxyde durch die folgende Formel



sichergestellt.

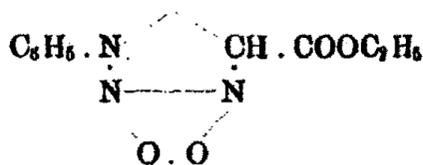
Die hier zu besprechenden Verbindungen unterscheiden sich von diesen Hyperoxyden erstens dadurch, dass die zwei Stickstoffatome mit je einer Valenz unter einander gebunden sind, ferner dadurch, dass ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt ist; folglich enthalten sie den Complex:



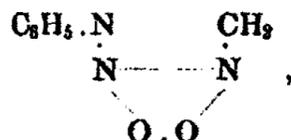


Daraus ersieht man, dass keine andere Constitutionsformel für den in Frage kommenden Körper zur Geltung kommt, als die oben gegebene.

Diese Verbindung,



nur kurze Zeit mit Alkalien oder Säuren digerirt, spaltet die Gruppe — COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ab und geht in das entsprechende Saponificationsproduct,



unter Erhaltung des Ringes, über.

Ob man hier das einfache oder das mehrfache Molekulargewicht anzunehmen hat, konnte nicht, in Folge Mangels an Molekulargewichts-Bestimmungsapparaten, entschieden werden. Diesbezüglich sind die Untersuchungen der Salze im Gange. Sollten die Resultate doppelt so grosses Molekulargewicht erweisen, so wird die Ringschliessung einzelner Atome dadurch nicht beeinflusst, sondern das Ganze verdoppelt werden.

Was die Nomenclatur dieser Körper anbelangt, so lasse ich dieselben vorläufig ohne Namen.

#### Experimenteller Theil.

Die ätherischen Lösungen gleicher Moleküle von Anilin und Chloroximessigsäureester zusammengebracht, erstarren nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei. Chloroximessigester habe ich nach der von mir vor zwei Jahren veröffentlichten Methode dargestellt <sup>1)</sup>.

Die erstarrte Krystallmasse ist nichts anderes als das eingangs erwähnte Ausgangsmaterial



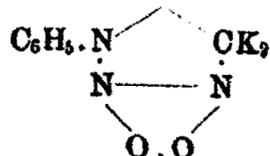
Löst man diesen Körper in wenig Alkohol auf und setzt man zu der Lösung Wasser, so wird er von den an ihm fest haftenden Anilintropfen vollständig befreit und fällt als weisse Krystallmasse aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1217.

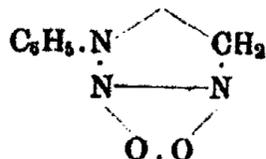


Mit verdünnten Alkalien erwärmt, entwickelt er Kohlensäure unter totaler Abspaltung der Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , wobei die tiefviolette Farbe in eine tiefrothe umschlägt. Diese Umwandlung vollstreckt sich mit starken Alkalien ohne Erwärmung in einigen Augenblicken.

Die rothe Farbe gehört dem Alkalisalze des neuen Saponificationsproductes an:



woraus die freie Substanz:



durch Neutralisation mit verdünnten Säuren gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird sie ganz rein erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieser voluminöse, hellgelbe Körper krystallisirt in feinen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Bis  $140^\circ$  erhitzt ändert er sich nicht; von dieser Temperatur ab verliert er sein Krystallwasser und seine gelbe Farbe; gegen  $190^\circ$  fängt er an, sich roth zu färben; gegen  $206^\circ$  erleidet er totale Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 50.90, H 4.24, N 25.45.

Gef. » » 51.06, » 3.93, » 25.18.

Die kleinen Abweichungen in den Analysenzahlen finden ihre Erklärung in den Schwierigkeiten, auf welche man bei der Verbrennung stösst.

Vor der Verbrennung wurde er bei  $140^\circ$   $\frac{1}{2}$  Stunde getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  9.83.

Gef. » » 9.72.

In Alkohol und Aether löst er sich ziemlich; in verdünnten Säuren ebenfalls und in Wasser nur sehr wenig.

Mit Alkalien, wie gesagt, färbt er sich intensiv roth. Diese rothe Farbe verschwindet aber [nach [einigen Tagen, da die rothen Salze dieser Verbindung auch von der schwachen Kohlensäure der Luft zersetzt werden. In der That verschwindet beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische (rothe) Lösung dieser Verbindung die rothe Farbe in einigen Minuten.

Dieses Saponificationsproduct ist ebenfalls sehr beständig. Bei längerem Kochen mit verdünnten Alkalien wird keine Spur von Ammoniak beobachtet.

Das bei der Darstellung des ersten ringförmigen Körpers erhaltene Nebenproduct, aus Wasser umkrystallisirt, giebt schöne, gelbe, fluorescirende Prismen, die zwischen 69 und 70° schmelzen. Sein Aussehen, wie auch sein Schmelzpunkt erinnern an das Ortho-Nitroanilin; die Analysenzahlen aber ergeben ein ganz anderes Atomverhältniss.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_1O_{1.5}$ .

Procente: C 64.12, H 6.81, N 10.66.

Gef. » » 63.71, » 6.86, » 10.33.

In Aether und Alkohol löst er sich leicht. Es ist mir unbekannt, welcher Reaction dieser Körper seine Entstehung zu verdanken hat.

#### 434. M. Z. Jovitschitsch: Ueber die Fehling'sche Lösung.

(Eingegangen am 19. October.)

Da die Fehling'sche Lösung ein wichtiges, zum Nachweis von reducirenden Substanzen dienendes Mittel ist, und da man dieselbe so oft in der organischen Chemie, entweder zum Nachweis von Traubenzucker oder von Phenylhydrazin- und Hydroxylamin-Resten behufs Aufschlusses der Constitution von Körpern benutzt, so scheint es mir nicht ohne Interesse, bekannt zu geben, wie man durch den Gebrauch derselben zu falschen Schlüssen verleitet werden kann.

In dem physiologischen Institut zu Leipzig wurde ich in diesem Jahre bei der Untersuchung eines diabetischen Harns von Hrn. Prof. Siegfried darauf aufmerksam gemacht, dass die Fehling'sche Lösung auch von Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ebenso gut, wie von Traubenzucker, Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. reducirt wird, und dies besonders, wenn die Reaction so alkalisch ist, dass das Lakmuspapier deutlich blau gefärbt wird.

Da mir die Sache aus der chemischen Literatur unbekannt war und, wie ich glaube, auch den meisten Fachgenossen unbekannt, andererseits aber von grosser Wichtigkeit ist, so ersuchte ich Prof. Siegfried, mir die Untersuchung dieser Reaction zu überlassen, was er auch auf das Freundlichste gewährte.

Es war in erster Linie wünschenswerth zu constatiren, ob diese Reduction auf einer Verunreinigung der Säuren beruhe. Ich untersuchte die zur Anwendung gelangten Säuren und fand sie chemisch rein. Somit war also die Annahme eines in den Säuren vorhandenen Reductionsmittels ausgeschlossen. Ebenso stellte ich mir eine frische Fehling'sche Lösung nach der von Fehling selbst angegebenen Vorschrift dar.

Zu 2—3 ccm dieser Lösung setzt man so viel von Schwefel-, Salpeter- oder Salz-Säure hinzu, dass das rothe Lakmuspapier noch deutlich blau gefärbt wird und erhitzt dann langsam. Nach kurzer Zeit, bevor die Flüssigkeit noch kaum heiss geworden ist, beginnt sie sich unter Ausscheidung von Kupferoxydul zu trüben. Manchmal findet die Reduction, ohne dass die Flüssigkeit erwärmt wird, statt; am Besten führt man dieselbe auf folgende Weise aus:

Zu 1—2 ccm der stark alkalischen Fehling'schen Lösung setzt man 1—2 Tropfen der nicht zu starken, oben erwähnten Säuren hinzu, bis nämlich die Lösung noch ein wenig blau gefärbt, also schwach alkalisch ist; dann setzt man noch einige Tropfen der ursprünglichen Fehling'schen Lösung hinzu. Es entsteht sofort eine Trübung, gerade so, als ob sie vom Traubenzucker, Phenylhydrazin etc. herühre. Bei gelindem Erwärmen wird die so eingeleitete Reduction zu Ende geführt.

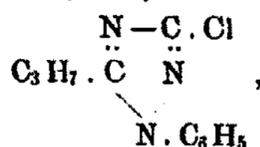
Es ist sehr wahrscheinlich, dass auf Grund dieser abnormen Reduction viele Trugschlüsse gemacht worden sind. Deshalb ist zu betonen, dass man diese Reaction zum gewohnten Zwecke nur in stark alkalischer Lösung anwenden darf. Worauf beruht nun diese hier besprochene Reduction der Fehling'schen Lösung? Sehr wahrscheinlich darauf, dass die erwähnten Säuren die Zersetzung der Weinsäure begünstigen; ja die Weinsäure selbst, in der oben angegebenen Weise angewendet, — hinzugesetzt — und erhitzt, bewirkt die Reduction. Diese Erklärung wird durch den Umstand noch bekräftigt, dass die Fehling'sche Lösung nach längerer Zeit auch in gut verschlossenen Gefässen zum Theil reducirt wird, was nur auf die Zersetzung der Weinsäure — wenn auch in alkalischer Lösung — zurückgeführt werden kann.

## 435. Astrid Cleve: Ueber einige Phenyltriazole. II.

(Eingegangen am 25. October.)

Im vorigen Jahre habe ich über einige Phenyltriazole berichtet, die durch Chlorsubstitution und nachherige Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor aus den von Widman dargestellten Phenyl-3-oxy-1.2.4-triazolen erhalten wurden<sup>1)</sup>. Die Untersuchung war damals noch nicht beendigt, besonders hinsichtlich solcher hierher gehöriger Chlortriazole und Triazole, die zum Krystallisiren nicht zu bringen sind. Seitdem habe ich die genannten öligen Körper analysirt und auch im Uebrigen näher studirt. Ausserdem sind ein Paar neue Triazole, und zwar das Styrenylphenyl- und das Phenyläthylphenyl-Triazol, dargestellt worden, worüber im Folgenden näher berichtet wird.

## 5-Normalpropyl-1-phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol,



durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Propylphenyloxytriazol nach der früher beschriebenen Methode<sup>2)</sup> erhalten, lässt sich, ausser durch Destillation mit Wasserdampf auch durch Destillation im Vacuum reinigen und stellt dann ein schwach gelbes, ziemlich zähflüssiges Oel dar, das auch nicht in der Kältemischung erstarrt. Es siedet im Vacuum zum grössten Theil unzersetzt, erleidet aber, wenn unter atmosphärischem Druck destillirt, eine nicht unbedeutliche Zersetzung. Dem bei diesem Druck direct abgelesenen Siedepunkte, 322.5°, ist eine Correction von + 4° anzubringen. Das spec. Gewicht wurde zu 1.1884 ermittelt.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl.

Procente: C 59.60, H 5.42, Cl 16.05.

Gef. » » 59.25, » 5.42, » 16.20.

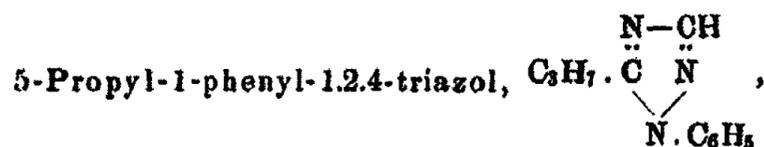
Das Propylphenylchlortriazol liefert, wie bereits im vorigen Aufsatze<sup>3)</sup> erwähnt, beim Behandeln mit Säuren keine Salze. Unter gewöhnlichem Druck destillirt wird jedoch der Körper theilweise in Hydrochlorat übergeführt, welches letzteres sich in glänzenden Schuppen abscheidet.

Analyse: Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Cl · HCl.

Procente: Cl 34.65.

Gef. » » 34.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2671.<sup>2)</sup> loc. cit. 2671.<sup>3)</sup> loc. cit. 2676.



zuerst nach der Methode Andreocci's dargestellt, habe ich auch durch Reduction des obigen Chlortriazols in guter Ausbeute erhalten. Das Triazol ist ein farbloses, sich aber in der Luft bräunendes Oel, welches etwas leichtflüssiger, als das Chlortriazol ist und einen niedrigeren Siedepunkt besitzt, als dieses. Geht unter gewöhnlichem Luftdruck bei 285–286° über; eine kleine Zersetzung tritt hierbei ein, die jedoch durch Verminderung des Druckes herabgesetzt werden kann. Spec. Gewicht 1.0827.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ .

Procente: C 70.59, H 6.95, N 22.46.

Gef. » » 70.46, » 6.94, » 22.77.

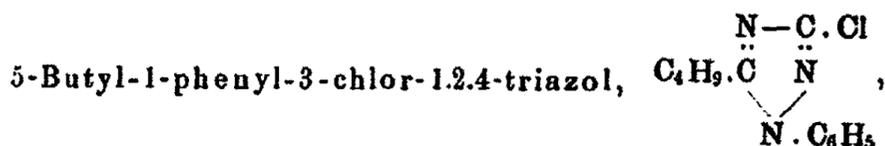
Das Chloroplatinat und das Pikrat sind früher beschrieben worden<sup>1)</sup>.

Die Quecksilberchloridverbindung,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ , entsteht beim Zusammenmischen concentrirter Lösungen von Propylphenyltriazol in Alkohol und von Quecksilberchlorid in heissem Wasser. Sie kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Farblose, büschelig verbundene, stumpf abgeschnittene, bei 111–112° schmelzende Prismen. In gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich. Von Wasser und verdünnten Säuren wird der Körper zersetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ .

Procente: Hg 54.87, Cl 19.48.

Gef. » » 55.02, » 19.18.



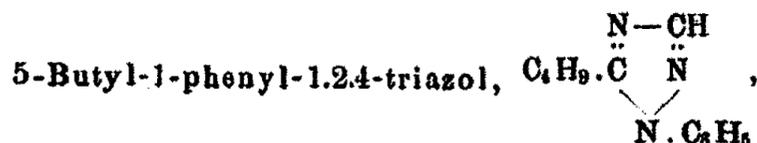
ist ein ziemlich zähflüssiges, nach der Destillation im luftverdünnten Raum schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 323–324° (corr. 327–328°) liegt. Das spec. Gewicht ist 1.1547.

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

Procente: C 61.14, H 5.95, Cl 15.07.

Gef. » » 61.06, » 5.71, » 14.65.

<sup>1)</sup> loc. cit. 2676.



wurde durch Reduktion des entsprechenden Chlortriazols in guter Ausbeute erhalten. Bei 288—289° siedendes, ziemlich leichtflüssiges, nicht krystallisationsfähiges Oel, dem Propylphenyltriazol in allen Beziehungen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ .

Procente: C 71.64, H 7.46, N 20.90.

Gef. » » 71.41, » 7.34, » 20.88.

Butylphenyltriazolchloroplatinat. S. loc. cit. S. 2676.

Butylphenyltriazolpikrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , wird in schönen, hellgelben, bei 136° schmelzenden Nadeln erhalten, wenn ziemlich verdünnte, alkoholische Lösungen von dem Triazol und der Säure gemischt werden. Das Salz ist in kaltem Alkohol schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_7$ .

Procente: C 50.23, H 4.19.

Gef. » » 50.23, » 4.51.

Die Quecksilberchloridverbindung des Butylphenyltriazols,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ ,

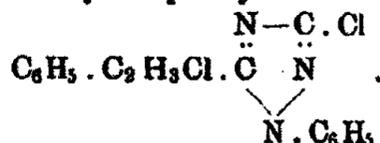
bildet farblose, strahlig verbundene, schräg abgeschnittene Prismen. Der Körper schmilzt bei 116° und besteht, dem Ergebniss der Analyse nach, aus gleichen Molekülen Triazol und Quecksilberchlorid, während die entsprechende Propylverbindung (siehe oben) zwei Moleküle Quecksilberchlorid auf jedes Molekül Triazol enthält.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ .

Procente: Hg 43.38.

Gef. » » 42.51.

5-Phenylchloräthyl-1-phenyl-3-chlor-1.2.4-triazol,



Beim Erhitzen des Styrenylphenyloxytriazols<sup>1)</sup> mit Phosphor-pentachlorid auf 180—200° wurde ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entspricht. Als Hydrochlorat darf die Verbindung nicht angesehen werden, denn weder wird sie von Wasser angegriffen, noch reagiert sie mit Silbernitratlösung. Es haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1952.

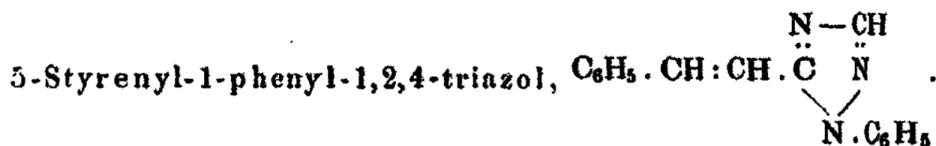


Analyse: II. Bei 100° getrocknetes Salz.

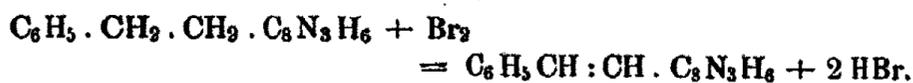
Ber. für  $(C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 21.46, Cl 23.46.

Gef. » » 21.44, » 23.55.



Durch Einleiten von Bromdämpfen in erhitzte Hydrozimmtsäure führte Glaser<sup>1)</sup> diese in Zimmtsäure über. In ganz ähnlicher Weise ist es mir gelungen, eine vollkommen analoge Umwandlung von dem Phenyläthyl-phenyl-triazol in Styrenyl-phenyl-triazol auszuführen. In das im Oelbade auf 160° erhitzte Triazol wurde also eine berechnete Menge (cfr. folgende Gleichung) von Bromdämpfen eingeleitet. Die Einwirkung trat augenblicklich unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein, nach der Gleichung:



Aus dem nach dem Erkalten glasigen, dunkel gefärbten und zum Theil verharzten Reactionsproduct wurde das Styrenyl-phenyl-triazol durch Auskochen mit Ligroïn isolirt. Nach einigen Umkrystallisationen aus Ligroïnbenzol ist es rein und bromfrei und stellt dann farblose, dünne, bei 119—120° schmelzende Prismen dar. Aus verdünntem Alkohol scheidet sich der Körper in dünnen, glitzernden Schuppen ab. In heissem Alkohol und Benzol sehr leicht, in heissem Ligroïn schwer löslich, in kaltem Ligroïn und Wasser so gut wie unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3$ .

Procente: C 77.73, H 5.26, N 17.01.

Gef. » » 77.32, » 5.52, » 17.49.

Von heisser rauchender Salzsäure wird das Triazol nur schwierig gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das Hydrochlorat in langen, schönen, farblosen Nadeln, die schon im Exsiccator Salzsäure abgeben.

Styrenyl-phenyl-triazolchloroplatinat,  $(C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisirt in kleinen, gelbrothen, strahligen Blättern. Das über concentrirter Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $(C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 21.55, Cl 23.57.

Gef. » » 21.55, » 23.62.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 143, 345.



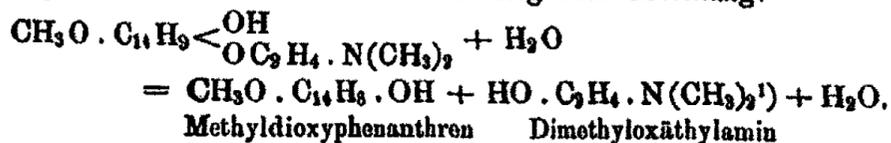
## 486. E. Vongerichten:

## Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[I. Mittheilung.]

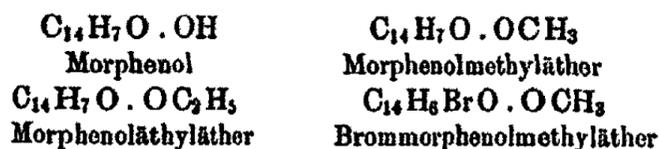
(Eingegangen am 29. October.)

Die Spaltung des Morphins und seiner Derivate in kohlenstoffarme stickstoffhaltige Verbindungen und in kohlenstoffreiche stickstofffreie Körper ist bis jetzt in zweierlei Art gelungen, einmal durch Einwirkung von Salzsäure<sup>1)</sup> oder Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup> auf die Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns oder auf Methylmorphimethin, zweitens durch Zerlegung von Ammoniumbasen<sup>3)</sup> der Morphingruppe unter Anwendung von Hitze oder durch Alkalien. Im ersteren Falle sind die erhaltenen Stickstoffverbindungen Oxäthylamine, im letzteren Falle Trialkylamine. Die stickstofffreien Producte der Spaltung sind in beiden Fällen Derivate des Phenanthrens. Dioxyphenanthrene entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylmorphimethin oder die Methylhydroxyde des Morphins und Codeïns. Methylmorphimethin z. B. zerfällt im Sinne folgender Gleichung:



Der stickstofffreie Körper ist der Monomethyläther eines Dioxyphenanthrens, für welches ich den Namen Morphol vorschlagen möchte. Durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet sich von dem Morphol das der zweiten Gruppe von stickstofffreien Spaltungskörpern zu Grunde liegende Phenol, das Morphenol.

Die Alkyläther des Morphenols sind seit ihrer ersten Darstellung vor 15 Jahren nicht mehr Gegenstand eingehenderer Untersuchung gewesen. Die Schwierigkeit ihrer Beschaffung machte eine solche wohl meist unmöglich. In der That betrug die Ausbeute an diesen Spaltungskörpern nur wenige Procente des Ausgangsmaterials. Von dem weiter unten beschriebenen Morphenol leiten sich folgende bis jetzt aus Morphin und seinen Abkömmlingen direct erhaltene Derivate ab:

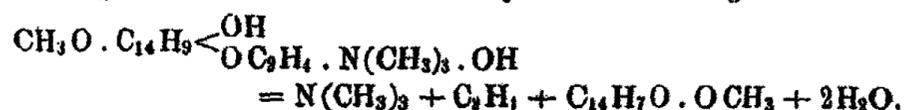


<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte 27, 1147.

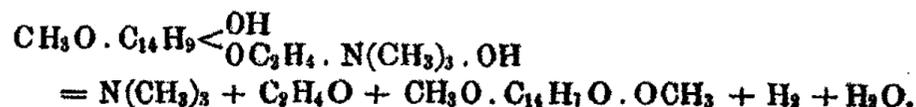
<sup>2)</sup> O. Fischer und E. Vongerichten, diese Berichte 19, 794.

<sup>3)</sup> H. Schrötter und E. Vongerichten, diese Berichte 15, 1487.

Die Bildungsgleichung für den Morphenolmethyläther habe ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> den Thatsachen entsprechend wie folgt formulirt:



Diese Gleichung basirt auf dem Nachweis des Aethylens als Aethylenbromid. Aethylenoxyd giebt nun aber nach Demole<sup>2)</sup> ebenfalls Aethylenbromid und so könnte man vielleicht dem Vorgang folgende plausiblere Fassung geben, wobei die Analogie mit Cholin mehr zum Ausdruck kommt:



Bei Versuchen zur Verbesserung der Darstellungsmethode des Brommorphenolmethyläthers wurde die Beobachtung gemacht, dass dieser Körper durch Erhitzen des Brommethylmorphimethinmethyljodids mit concentrirter Natronlauge unter bestimmten Bedingungen in einer Ausbeute von etwa 10 pCt. vom Brommethylmorphimethin erhalten werden kann. Das so in etwas grösserer Menge gewonnene Material wurde zunächst mit dem früher durch Erhitzen der freien Ammoniumbase gewonnenen identificirt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmp. 123° (früher gefunden 121–122°).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2$ .

Procente: C 59.80, H 2.99, Br 26.50.

Gef. » » 59.39, » 3.09, » —

Der früheren Beschreibung ist noch beizufügen, dass der Körper im Gegensatz zu den nicht bromirten Körpern der Morphenolgruppe sich in concentrirter Schwefelsäure ziemlich farblos ohne Fluorescenz löst. Beim Erwärmen tritt dann eine auch für jene charakteristische blaue Fluorescenz auf. Durch 5-stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 175° wird der Brommorphenolmethyläther nicht im mindesten verändert.

In der Erwartung, durch Oxydation des Brommorphenolmethyläthers zu einem Phenanthrenchinonderivat zu gelangen, wurde der Körper mit Chromsäure in Eisessig behandelt. Je 1 Th. Brommorphenolmethyläther wurde in 5 Th. Eisessig gelöst und in der Wärme allmählich mit einer Lösung von 1 Th. Chromsäure in 5 Th. Eisessig versetzt. Die ersten Tropfen der Chromsäurelösung erzeugen schon Abscheidung eines rothen Niederschlags, der sich bis zu Ende der Reaction vermehrt. Der auf Thon abgesaugte Niederschlag wurde zweimal mit Eisessig ausgekocht und aus Nitrobenzol oder Chinolin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 67.

<sup>2)</sup> ibid. 9, 47.

umkrystallisirt. Man erhält so lange, glänzende, rothbraune Nadeln, die in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der beiden genannten, unlöslich sind. Ebenso unlöslich sind sie in Natronlauge und zeigen einen sehr hohen Schmelzpunkt von über 315°. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper beim Erwärmen mit grüner Farbe, die rasch in tiefblau und dann in violet, ähnlich der Färbung des Methylmorphimethins mit concentrirter Schwefelsäure, übergeht. Die Ausbeute betrug etwa 20 pCt.

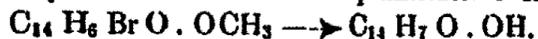
Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9BrO_3$ .

Procente: C 59.80, H 2.99, Br 26.5.

Gef. » » 59.50, » 2.94, » 26.14.

Statt des erwarteten Chinons war also ein Körper entstanden, der trotz der grössten Differenz der Eigenschaften sich in seiner procentischen Zusammensetzung von der des Ausgangsmaterials nicht, oder höchstens durch etwas zu niedrigen Wasserstoffgehalt unterscheidet. Bei dem hohen Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften dürfte wohl eine Verdoppelung der Formel des Körpers in weiter unten zu erörterndem Sinne angezeigt sein. Beim Erhitzen mit *o*-Toluyldiamin in Chinolinlösung, Bedingungen, unter denen Phenanthrenchinon ein entsprechendes Phenanthrazin liefert, findet keine Azinbildung statt. Der zurückgewonnene Körper gab bei der Brombestimmung genau dieselbe Zahl wie der Ausgangskörper, nämlich 26.14 pCt. Brom. Als Nebenproducte der Oxydation wurden, neben indifferenten verharzten Massen, ein in Soda leicht löslicher und daraus durch Säuren wieder abscheidbarer Körper beobachtet, dessen Untersuchung noch aussteht, und ferner in sehr geringer Menge ein Chinon, das mit *o*-Toluyldiamin ein Product gab, welches charakteristische Eigenschaften eines Phenanthrazins zeigte, nämlich prachtvoll blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure, die beim vorsichtigen Verdünnen in violet überging, um allmählich unter Abscheidung orangerother Flocken zu verschwinden. Ein kleiner Theil des Brommorphenolmethyläthers blieb unangegriffen.

Bisher war in dem Morphenolmethyläther und dessen Bromderivat die Gegenwart einer Methoxylgruppe nur auf indirectem Wege nachgewiesen worden, nämlich durch Darstellung des entsprechenden Aethyläthers aus dem Aethylmorphiäthin. Durch Erhitzen des Brommorphenolmethyläthers mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 in Eisessiglösung gelang es nun leicht, den directen Nachweis der Methoxylgruppe zu führen. Dabei wird aber auch gleichzeitig Brom durch Wasserstoff ersetzt und man erhält das einfachste Glied der Gruppe, das Morphenol und zwar in quantitativer Ausbeute:



Zur Darstellung des Morphenols wurden je 1 g Brommorphenolmethyläther, gelöst in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Jodwasserstoffsäure

(1.96) im Oelbad 2—3 Stunden auf 140—150° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Es entweicht Jodmethyl, welches als solches mit Sicherheit charakterisirt wurde. Der nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser abgeschiedene Krystallbrei wird mit Soda gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper besitzt die Eigenschaften eines sehr beständigen Phenols. In Natronlauge löst er sich sehr leicht mit gelber Farbe und hellblauer Fluorescenz und wird aus dieser Lösung durch Säuren in weissen Flocken abgeschieden. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. Schmp. 135°. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und in alkoholischer Lösung lässt er sich weder mit diazotirter Naphtion-säure noch mit diazotirter Sulfanilsäure kuppeln. Zur Analyse wurde er durch 2—3-stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetat übergeführt. Weisse Nadeln aus Alkohol und Eisessig. Schmp. 133—134°. In kalter Natronlauge ist der Körper unlöslich und wird beim Erwärmen damit verseift.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_7O \cdot OCO \cdot CH_3$ .

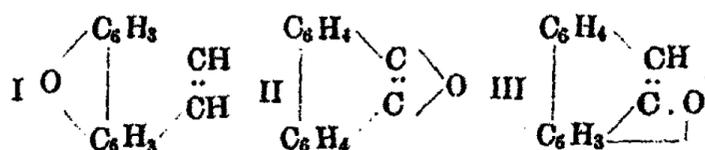
Procente: C 76.80, H 4.00.

Gef. » » 76.68, » 4.31.

Beide Körper, das Morphenol und sein Essigsäureester geben mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte wieder jene gelbe Färbung mit grüner, beim Erwärmen blauer Fluorescenz (Bildung einer Sulfo-säure, deren Natriumsalz in wässriger Lösung hellblau fluorescirt), die bisher bei allen Morphenolderivaten mit Ausnahme des gebromten Productes beobachtet wurde.

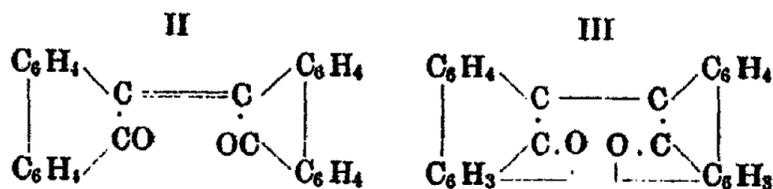
Die Oxydation dieses Acetats, mit allerdings nur geringer Menge in analoger Weise wie beim Brommorphophenolmethyläther ausgeführt, gab kein greifbares Resultat. Neben wenig harzigen Producten wurde das Ausgangsmaterial zu grossem Theile zurückgewonnen. Ein Chinon konnte nicht nachgewiesen werden. Also auch hier geht die Oxydation nur schwierig und nicht im erwarteten Sinne vor sich. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Für die Deutung des dem Morphenol zu Grunde liegenden Körpers  $C_{14}H_8O$  ist die Thatsache von Wichtigkeit, dass sich Morphenol-derivate nur schwer und nicht zu Phenanthrenchinonderivaten oxydiren lassen. Für den Körper  $C_{14}H_8O$  wurden früher zwei Formeln (I und II) aufgestellt, denen man noch eine dritte zufügen kann:



Formel I scheint aus 2 Gründen auszuschliessen zu sein. Einmal giebt Morphenolmethyl- und -äthyläther äusserst leicht und glatt

mit Zinkstaub Phenanthren, während, wie ich schon früher hervorhob<sup>1)</sup>, Körper mit der durch Formel I ausgedrückten Stellung des Sauerstoffs also Diphenyloxyd, Biphenyloxyd, die Xanthonderivate usw. nach den Untersuchungen Gräbe's u. A. beim Glühen mit Zinkstaub nicht reducirt werden. Dazu kommt, dass man von einem nach Formel I constituirten Körper die Oxydirbarkeit, Ersetzbarkeit zweier H-Atome durch zwei O-Atome voraussetzen müsste, d. h. er müsste ein dem Phenanthren- oder Pyren-Chinon entsprechendes Chinon liefern. Statt dessen aber entsteht ein Product von gleicher Zusammensetzung wie der oxydirte Körper. Bei Annahme der Formel II und III findet sich für die Bildung dieses Productes leichte Erklärung in folgenden Formeln für den oxydirten Kern  $C_{14}H_8O$ :



Für die Annahme, dass im Kerne des Morphenols,  $C_{14}H_7O.OH$ , ein Brückensauerstoff und kein Ketonsauerstoff vorliegt, spricht die Indifferenz seiner Aether gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Ausserdem ist es auch nicht gut möglich, eine Formel für diesen Körper mit einer Ketongruppe unter Zugrundelegung des Phenanthrenschemas zu construiren, die einigermaassen plausibel erschiene. Dagegen gelingt es auch nicht, den Sauerstoffring durch Essigsäureanhydrid oder hochprocentige Jodwasserstoffsäure zu sprengen.

Wie wir durch die schönen Untersuchungen von Martin Freund<sup>2)</sup> über das Thebaïn wissen, steht die eine Art der Thebaïnsplaltung, die des Methylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid, in völliger Analogie mit der gleichen Reaction des Morphinmethylhydroxyds. Beide Reactionen führen zu hydroxyliertem Phenanthren. So hätte man nun auch erwarten dürfen, dass Thebeninmethinmethyljodid sich in einer dem Methylmorphinmethinmethyljodid entsprechenden Weise spalten würde. Das erhaltene Spaltungsproduct, das Thebenol, konnte nun allerdings ebenfalls nicht zu einem Orthodiketon oxydirt werden, auch im Kerne des Thebenols ist ein an zwei C-Atome gebundenes O-Atom enthalten, diese Analogie mit Morphenol verschwindet aber gegenüber dem Nachweise, dass dieser Sauerstoff zur Oxäthylamingruppe des Thebaïns gehört und mit den zwei C-Atomen dieser Gruppe in cumaronartiger Bindung am Phenanthrenreste hängen geblieben ist:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1484.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1357.

Auch jene von W. Roser und W. C. Howard <sup>1)</sup> früher beobachtete Spaltung des Methylhydroxyds des Thebaïns, bei welcher neben Trimethylamin ein Körper der Zusammensetzung  $C_{11}H_{12}O_3$  entsteht, dürfte, wie Roser selbst betont hat, der Morphenolspaltung beim Morphin nicht analog sein.

487. Hans Rupe: Ueber einige Derivate des Guajacols <sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 22. October.)

Aus verschiedenen Gründen lag mir daran, gewisse Stickstoffhaltige, in Para-Stellung (OH:X = 1:4) substituirte Guajacolderivate näher kennen zu lernen.

Das *p*-Nitrosogujacol,  $\overset{4}{\text{NO}} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , wurde vor 8 Jahren

von Best <sup>3)</sup> auf einem grossen Umwege erhalten. Er ging vom Methyl-*o*-anisidin aus, stellte das Nitrosamin desselben dar, lagerte dieses in die *p*-Nitrosoverbindung um und gelangte schliesslich durch Abspaltung von Methylamin vermittlels kochender Natronlauge zum Nitrosogujacol. Den Versuch, diese Substanz aus Guajacol direct mit Nitrosylschwefelsäure darzustellen, misslang dagegen.

Da das Guajacol seit einiger Zeit chemisch rein in prachtvollen Krystallen in den Handel kommt, so versuchte ich, das Nitrosoderivat direct zu gewinnen.

*p*-Nitrosogujacol,  $\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ .

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Guajacol mit einer solchen von Natrium in absolutem Alkohol, und fügt dazu unter Abkühlung Amylnitrit, so fällt allmählich das grüne Natriumsalz der Nitrosoverbindung aus. Die schlechte Ausbente kann durch Erwärmen im geschlossenen Rohr verbessert werden, das Product ist aber in jedem Falle sehr unrein. Es wurde deshalb folgendermaassen verfahren:

6 g Guajacol werden in 3 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst und im Einschmelzrohr zunächst mit einer Lösung von 1 Mol. Natrium in 15 Th. Methylalkohol versetzt, dann wurde 1 Mol. Aethylnitrit, (1—2 g mehr, als die Theorie verlangt) in einem Reagensglas eingeschmolzen, in das Rohr gebracht und dieses darauf geschlossen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1596.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittheilungen über diesen Gegenstand finden sich im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, 1897, Tome LXVI.

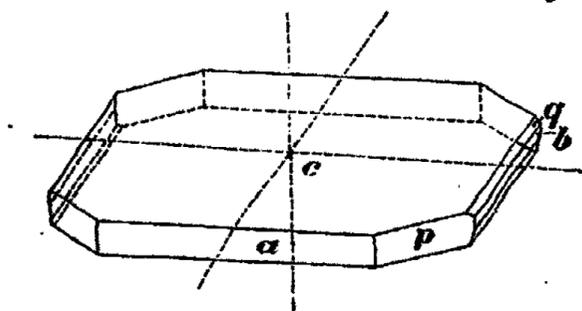
<sup>3)</sup> Best, Ann. d. Chem. 25<sup>7</sup>, 184.

Nach dem Zertrümmern des Reagensglases wird die anfangs nur schwach gelbe Flüssigkeit dunkler und nach Verlauf von einigen Stunden scheiden sich, — oft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung — dunkelgrüne Krusten von Natriumnitrosogujacol aus. Nach 12-stündigem Stehen wird das Rohr noch 1—2 Std. im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Natriumverbindung abgesogen, mit Aether gewaschen und auf Thon getrocknet. Ausbeute theoretisch (7.4 g)<sup>1)</sup>.

Das Natriumsalz wird mit nicht zu wenig Wasser fein zerrieben und dann mit Salzsäure behandelt, bis alles sich in das hellgelbe Nitrosogujacol verwandelt hat. Nach dem Absaugen und Trocknen wird dieses zweckmässig aus Essigester umkrystallisirt. War das Rohproduct etwas stark gefärbt, so kann es durch Auflösen in genau 1 Mol. Soda, kurzes Aufkochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Säure rein erhalten werden.

Das Nitrosogujacol stellt dann ein weissgelbes Krystallpulver oder — aus Essigester — schwach gelbe Täfelchen dar. Unter Leitung von Hrn. Prof. Beckenkamp hat Hr. Thesmar die krystallographische Messung ausgeführt (sowie diejenige des Amidogujacols) und spreche ich auch an dieser Stelle den Herren meinen besten Dank dafür aus.

#### Nitroso-Gujacol.



Bildet kleine, nach c tafelförmige, hellgelbe Kryställchen von 2—3 mm Länge u. Breite.

Moncklin

$$a : b : c = 0.9158 : 1 : 2.2727.$$

$$\beta = 70^{\circ}39'.$$

Es wurden folgende Formen beobachtet:

$$\begin{aligned} c &= \{001\} \\ a &= \{100\} \\ b &= \{010\} \\ q &= \{011\} \\ p &= \{110\} \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Auf meine Veranlassung hat Hr. Lehard versucht, Brenzkatechin auf dieselbe Weise zu nitrosiren. Nach dem Zertrümmern des das Aethylnitrit enthaltenden Reagensglases färbte sich die Flüssigkeit sofort tiefschwarz und erwärmte sich dabei sehr stark, nach einiger Zeit explodirte das Einschmelzrohr mit grosser Gewalt.

Es wurde:

	gemessen	berechnet
Winkel (100) : (110)	40°50'	—
(110) : (001)	75°29'	—
(010) : (011)	25°00'	—
(100) : (001)	71°06'	70°39'
(110) : (011)	46°12'	45°42'
(100) : (011)	82°00'	81°57'

Optisches Verhalten: Auf der Fläche *c* ist die Auslöschung parallel zur Kante *ca*.

Auf *c* = 001 tritt eine Axe etwas seitlich aus. Axenebene ist *b* = 010; ebenfalls nach *b* sehr vollkommene Spaltbarkeit.

Pleochroismus: ist schwach. Der nach Fresnel parallel der *b*-Achse schwingende Strahl ist hellgelb, der nach *a* schwingende ein wenig dunkler.

Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz bei 150° und zersetzt sich bei 165°. Best giebt an: verpufft bei 140—150°; zu den Angaben dieses Forschers habe ich sonst nichts hinzuzufügen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_3$ .

Procente: N 9.15.

Gef. » » 9.33.

#### *p*-Nitroguajacol, $NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot OCH_3$ .

Die Oxydation des Nitroso- zum Nitro-Guajacol kann mittels alkalischer Ferricyankaliumlösung ausgeführt werden.

4 g Nitrosoguajacol werden in einem zugekorkten Kolben mit 40 g Ferricyankalium und 40 g Natronlauge 2 Tage stehen gelassen. Dann wird angesäuert und mit Aether extrahirt; nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Nitroguajacol bildet 5—10 cm lange, fein gelbe Nadeln vom Schmp. 103—104°. Es ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Die Lösung in Alkalien und kohlensauren Alkalien ist schön purpurroth gefärbt. Es besitzt einen zwar schwachen, aber deutlichen Vanille-Geruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO_4$ .

Procente: N 8.40.

Gef. » » 8.77, 8.20.

#### Dinitroguajacol, $(NO_2)_2C_6H_2(OH) \cdot OCH_3$ .

Versucht man das Nitrosoguajacol mit Salpetersäure zu oxydiren, so erhält man immer einen Dinitrokörper. Zur Darstellung desselben

verfährt man am besten so, dass man in eiskalt gehaltene, farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 in kleinen Portionen unter Umrühren Nitrosogujacol einträgt. Wenn das Nitroderivat sich auszuscheiden beginnt, wird auf Eis gegossen, abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe glänzende Plättchen vom Schmp. 123—124°. Die Verbindung ist somit vermuthlich identisch mit dem von Herzig<sup>1)</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Guajacolösung dargestellten Dinitrogujacol (Schmp. 122—123°) und dürfte die Constitution  $\text{OH} : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4 : 6$  haben.

*p*-Amidogujacol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ .

Das *p*-Amidogujacol konnte nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden.

1. Eine Lösung von 1 Mol. Guajacol und 1 Mol. Natronlauge wurde mit 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure, sodann mit Natronlauge und Kochsalz versetzt, worauf das Na-Salz des Farbstoffes als orange-rothe, voluminöse Masse ausfiel. Abgesogen und getrocknet, wurde dasselbe in ein Reduktionsgemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen und zur Vollendung der Reaction noch etwas erwärmt. Durch Einfügen von Wasser wurde die Sulfanilsäure grösstentheils ausgefällt. Das Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft und das Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es gelang jedoch nicht, ein ganz reines Amidoderivat auf diese Weise zu erhalten, sodass der zweiten Methode der Vorzug gegeben werden muss.

2. 7 g Nitrosogujacol wurden in kleinen Portionen in eine Lösung von 25 g Zinnchlorür in eben so viel reiner Salzsäure langsam unter Vermeidung von starker Erwärmung eingetragen, auch soll immer etwas metallisches Zinn, in dem Maasse wie dasselbe aufgelöst wird, hinzugefügt werden. Das Zinndoppelsalz, das sich nach einigen Stunden ausgeschieden hat, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat vom Schwefelzinn wird zunächst auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Schwefelwasserstoffstromes, zuletzt im Vacuum über Aetzkalk concentrirt. Die Hauptmenge des salzsauren Amidogujacols krystallisirt in grossen Platten aus; ein kleiner, weniger reiner Theil bleibt in der Mutterlauge. Das so gewonnene Präparat, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden kann, bildet hellgrüne (farblos konnte es nie erhalten werden) grosse Krystalle; die Herren Beckenkamp und Thesmar haben die krystallographische Messung derselben ausgeführt.

<sup>1)</sup> Monatsb. f. Chem. 3, 825.

## Amido-Guajacol.

Bildet hellgrüne Krystalle (3–5 mm Breite),  
(8–10 » Länge).

Monoklin

$$a : b : c = 0.3148 : 1 : 0.2824.$$

$$\beta = 58^{\circ}46'.$$

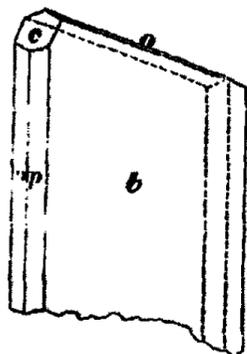
Folgende Formen wurden beobachtet

$$c = \{001\}$$

$$b = \{010\}$$

$$p = \{110\}$$

$$o = \{\bar{1}11\}$$



Es wurde:

Winkel		gemessen	berechnet
(110) : ( $\bar{1}10$ )		86°00'	—
(110) : (001)		60°27'	—
( $\bar{1}11$ ) : ( $\bar{1}10$ )		62°38'	—
(001) : ( $\bar{1}11$ )		56°48'	56°55'
( $\bar{1}11$ ) : ( $\bar{1}\bar{1}1$ )		34°36'	34°38'
( $\bar{1}11$ ) : (010)		72°41'	72°41'
( $\bar{1}10$ ) : ( $\bar{1}\bar{1}1$ )		74°06'	74°00'

Auslöschung auf  $b = \{010\}$  besitzt eine Schiefe von  $22^{\circ}$  gegen die Verticale.

Pleochroismus: Der Strahl, dessen Schwingungsrichtung nach Fresnel unter  $22^{\circ}$  gegen die c-Axe geneigt ist, erscheint hellbraun bis grau. Der Strahl, dessen Schwingungsrichtung nach Fresnel unter  $68^{\circ}$  zur c-Axe geneigt ist, erscheint tief smaragdgrün.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9O_2NHCl$ .

Procente: N 8.00, Cl 19.14.

Gef. » » 8.31, » 19.15.

Fügt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Amidogujacol eine Lösung von Natriumsulfit, so fällt das freie Amidogujacol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln aus. Es ist ziemlich beständig, kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und bildet dann glänzende Prismen, die bei  $176$ — $177^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Benzol und ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Bei Abschluss von Luft aufbewahrt hält es sich mehrere Monate unverändert; an der Luft aber wird es rasch violett und braun.

In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine schmutziggelbbraune Färbung.

***p*-Cyanguajacol,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$ .**

Salzsaures Amidogujacol, in verdünnter Salzsäure suspendirt, wird bei  $-5^\circ$  diazotirt; der Verlauf der Reaction ist leider kein glatter, denn es findet starkes Schäumen statt. Die Diazolösung wird in eine Lösung von 1 Mol. Kupfercyanür gegossen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Man extrahirt mit Aether und schüttelt den Aether mit Sodalösung aus; nach dem Ansäuern fällt das Cyanguajacol als gelbliches Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Weisse Nadeln, Schmp.  $89-90^\circ$ , von ziemlich starkem Vanillegeruch. Es erwies sich als identisch mit dem schon von Markus<sup>1)</sup> aus Vanillin resp. dem Aldoxim derselben erhaltenen Körper<sup>2)</sup>.

Analys: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$ .

Procente: N 9.4.

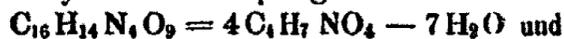
Gef. " " 9.8.

Mülhausen i/Els., Chemie-Schule.

**438. Hugo Schiff: Ueber Polyaspartsäuren.**

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im Kohlen säurestrom (hat E. Schaal<sup>3)</sup>) zwei Verbindungen erhalten, welche er richtig als Anhydride der Asparaginsäure erkannt hat:



Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist bis heute nichts bekannt.

Die Darstellung nach der Vorschrift Schaal's ist zeitraubend, und es bedarf grösster Vorsicht, um farblose Producte zu erhalten. Man erhält sie aber leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man trockne Asparaginsäure etwa 20 Stunden lang im Flüssigkeitsbad auf  $190^\circ-200^\circ$  erhitzt. Oberhalb  $200^\circ$  tritt schwache Gelbfärbung ein. Die Ausbeute beträgt gegen 75 pCt. der Asparaginsäure.

Wird das Rohproduct je zwei Mal mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, dann bleibt das Oktoanhydrid  $\text{C}_{32}$  ungelöst. Aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3654.

<sup>2)</sup> Amidogujacol in das Diazimidogujacol überzuführen, gelang nicht; aus dem *p*-Amido-Brenzcatechinmethylenäther dagegen ist von Hrn. V. Majewski das entsprechende Diazoimid erhalten worden, worüber später Mittheilung erfolgen soll.

<sup>3)</sup> E. Schaal, Ann. der Chem. 157. 26 (1871).

der kochend abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten allmählich das Tetranhydrid  $C_{16}$  als sehr feines Pulver ab und beim Eindampfen erhält man eine weitere kleinere Menge desselben. — Die stark concentrirte Flüssigkeit enthält noch zwei von Schaal nicht aufgefundene Verbindungen. Zunächst krystallisiren blumenkohlähnlche Aggregate von



Die hiervon abgesaugte gelbliche Mutterlauge, bis zum Syrup abgedampft, giebt noch etwas von dieser Tetrasäure neben sehr wenig



welche letztere aber in dieser Weise nicht ganz frei von Tetrasäure zu erhalten ist.

Bezüglich der beiden Anhydride, für welche ich die Bezeichnung Oktaspartid und Tetraspartid vorschlage, kann ich Schaal's Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen bestätigen, so namentlich, dass das Oktaspartid  $C_{32}$  lufttrocken noch  $12H_2O$  enthält, die bei  $110-120^\circ$  entweichen, und dass beide Verbindungen durch längeres Kochen mit Alkalien — wie ich beobachtet habe, auch durch kochende Salzsäure — in inactive Asparaginsäuregespalten werden können. Sie verbinden sich indessen nicht mit Säuren; sowohl die basische als auch die saure Function der Aminobernsteinsäure ist in diesen Anhydriden verschwunden.

Beide Aspartide lösen sich mit grösster Leichtigkeit auch in sehr verdünnten Lösungen von kaustischen Alkalien oder von Ammoniak, aber sie können daraus durch Säuren nicht mehr abgeschieden werden. Die Lösungen enthalten die in Wasser sehr löslichen Salze der Polyaspartsäuren.

#### Oktaspartsäure.

Bei der Bestimmung der Sättigungscapacität mittelst  $1/10$ -Normalkali und Phenolphthaleïn wurden zur Lösung von 1 Mol. Oktaspartid 8 Mol. KOH verbraucht. Das durch Weingeist aus seiner concentrirten Lösung abgeschiedene Oktokaliumsalz,  $C_{32}H_{34}K_8N_8O_{25} + aq.$  erstarrt erst bei mehrmaligem Behandeln mit frischem Weingeist. Erwärmt man vor dem Fällen mit Essigsäure, so besteht die ausgeschiedene Masse im Wesentlichen aus Monokaliumsalz,  $C_{32}H_{31}KN_8O_{25}$ . Die freie Säure kann in dieser Weise nicht erhalten werden.

Der Stickstoffgehalt eines durch dreimaliges Eindunsten mit wässrigem Ammoniak dargestellten gelben Ammoniaksalzes entsprach der Formel  $C_{32}H_{24}(NH_4)_3N_8O_{25}$ . Oktaspartid absorbirt in der Wärme langsam trocknes Ammoniak und entzieht dasselbe auch seiner absolut alkoholischen Lösung, und es bilden sich in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Es sollte hierbei Oktoasparagin ent-

stehen; bis jetzt wurde aber kein zur Analyse geeignetes Product erhalten.

Versetzt man eine Lösung des Oktokaliumsalzes mit verdünnter Kupfersulfatlösung, so erhält man blaue krystallinische Flocken, welche im lufttrocknen Zustand vollständig analysirt, die Zusammensetzung



zeigen und die 12 H<sub>2</sub>O bei 110° vollständig abgeben.

Wird das in der geringstmöglichen Menge von Ammoniak gelöste Oktaspartid mit Silbernitrat gefällt, dann erhält man ein an der Luft sich nur wenig färbendes Silbersalz, in welchem, bei 100° getrocknet, 33.2 pCt Ag gefunden wurde. Guareschi<sup>1)</sup> hat, bei vergeblichen Versuchen Salze der Polyaspartide darzustellen, in einem solchen Silbersalz 33.8 pCt. Ag gefunden. Es liegt hier ein Tetrasilbersalz  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Ag}_4\text{N}_8\text{O}_{21}$  (berechnet 33.4 pCt. Ag) mit noch vier nicht salificirbaren Anhydridgruppen vor (siehe weiter unten). Wird in der That dieses Silbersalz weiter mit Ammoniak behandelt und nach Zusatz von etwas Silbernitrat, durch verdünnte Essigsäure wieder ausgefällt, so erhält man ein an der Luft sich bräunendes flockiges Silbersalz, welches in der Luftleere getrocknet, 39.5 pCt. Ag enthielt, während sich für ein Hexasilbersalz 41 pCt. Ag berechnen. Es war also noch ein an Silber ärmeres Salz beigemengt. — Schon die Darstellung des Ammoniaksalzes lehrt, daß Ammoniak die Polyaspartide nur allmählich in Ammoniumpolyaspartate überführt.

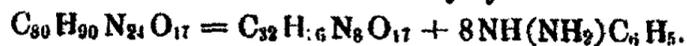
Das in Wasser suspendirte Kupfersalz giebt, bei Zersetzung durch Schwefelwasserstoff, eine stark saure Flüssigkeit, welche beim Eindunsten eine gelbliche, durchsichtige, nicht in Alkohol lösliche Glasmasse hinterlässt. In anderer Form konnte die Oktaspartsäure bis jetzt nicht erhalten werden. Es wurde daraus wieder das Kalium- und das Kupfersalz erhalten, und sie geht bei 190°—200° quantitativ in Oktaspartid über. Beim Kochen dieses letzteren mit Wasser geht es, bei seiner sehr geringen Löslichkeit, nur äusserst langsam in Oktaspartsäure über. Im geschlossenen Rohr bei 130° tritt schnellere Lösung ein, aber es entsteht dann viel inactive Asparaginsäure.

In wässrigen Alkalinitriten löst sich Oktaspartsäure leicht schon in der Kälte, das Oktaspartid bei schwacher Erwärmung, unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff. Hierbei sollte schliesslich Polyäpfelsäure erhalten werden. Auch diese Reaction hat bis jetzt nicht zu analysenreinen Producten geführt.

<sup>1)</sup> J. Guareschi, Gazz. chim. it. 1876. 390.

## Oktaspartophenylhydrazid.

Wird Oktaspartid allmählich in auf etwa 150—160° erwärmtes überschüssiges Phenylhydrazin unter Umschütteln eingetragen, so erhält man eine rothe dickflüssige Lösung, ohne dass sich Wasserdampf oder Ammoniak entwickelte. Durch Ausziehen mit Alkohol erhält man ein darin in der Kälte nicht lösliches gelbes Krystallpulver. Auch in kochendem Alkohol ist es nur mässig löslich und wird daraus etwas heller gefärbt erhalten; färbt sich aber an der Luft bald wieder dunkler. Die Analyse erweist es als directe Verbindung von Oktaspartid mit 8 Mol. Phenylhydrazin:



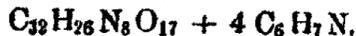
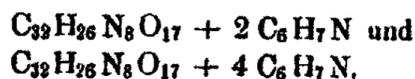
Die Verbindung bräunt sich im Schmelzröhrchen oberhalb 190° und zersetzt sich bei 200—205° unter nur theilweiser Schmelzung. — Mit Kali befeuchtet färbt sie sich roth und löst sich zum Theil mit gleicher Farbe. Mit Salzsäure färben sich nur die Stückchen roth. Die auch sehr verdünnte Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Spuren von Salpetersäure tief scharlachroth<sup>1)</sup>. Mit Kalihydrat und wenig Kupfersulfat beobachtet man zuerst eine schwachviolette Färbung, aber sogleich erfolgt Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul und man bemerkt Geruch nach Phenylhydrazin.

Beim Auflösen von Oktaspartid in einer Lösung von Hydroxylamin in verdünntem Weingeist (Hydroxylaminchlorhydrat und nicht überschüssiges Kalihydrat) bilden sich nur, in Wasser sehr lösliche, Oktaspartate des Hydroxylamins.

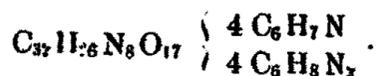
## Oktaspartanilide.

Oktaspartid vereinigt sich direct auch mit Anilin, wenn man es damit erhitzt, und je nach der Dauer der Einwirkung bilden sich verschiedene Producte.

Zunächst entwickelt sich kein Ammoniak und man erhält Verbindungen von Oktaspartid mit Anilin. Analysirt wurden Verbindungen:



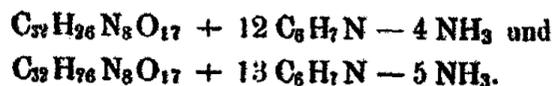
In letztere können dann noch 4 Mol. Phenylhydrazin eingeführt werden zu



<sup>1)</sup> Nicht zu verdünnte Eiweisslösungen geben mit Phenylhydrazin allmählich sich abscheidende gelbe Flocken, welche sich mit Salzsäure oder Kali tief roth färben, aber sie geben nicht die Reaction mit Salpetersäure. Das Phenylhydrazid des Biurets (Skinner u. Ruhemann, Ber. 20, 3372) giebt ebenfalls Rothfärbung mit Kali.

Die Anilide mit weniger, als 8 Mol. Anilin lösen sich in Alkalien zu Salzen der entsprechenden Oktaspartanilidsäuren, welche mit Kupfersulfat die Kupfersalze als Analysenmaterial ergeben.

Wird die Lösung des Oktaspartids in Anilin bis zu 30 Stunden gekocht, dann tritt auch reichlich Ammoniak aus, die Lösung färbt sich tiefbraun und liefert in Alkohol immer mehr lösliche Verbindungen, welche sich aus dieser Lösung durch Wasserzusatz als gelbe Krystallflocken abscheiden und in gleicher Weise weiter gereinigt werden. Die analysirte Verbindung war wahrscheinlich noch ein Gemenge der beiden Anilide:



Die Trennung und Reinigung dieser Verbindungen ist schwierig, und dieser Theil der Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. In das Endproduct sollten 16 Mol. Anilin, unter Austritt von 8 NH<sub>3</sub>, eingeführt werden können.

#### Tetraspartsäure.

Die Umwandlung der Asparaginsäure in Polyaspartide beginnt bei etwa 130°. Je nach Dauer der Erhitzung und Temperatur — bei längerer Dauer und höherer Temperatur weniger — enthält das Rohproduct zwischen 12 und 20 pCt. Tetraspartid, wovon etwa die Hälfte beim Auskochen mit Wasser in Tetraspartsäure übergeht. Das feinpulvrige, schwer filtrirbare Tetraspartid backt im feuchten Zustande schon unterhalb 100° zu Stückchen zusammen und wird in dieser Form am besten gesammelt und von dem auch in kochendem Wasser kaum löslichen Oktaspartid getrennt.

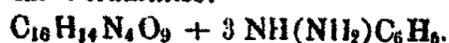
Die aus wenig Wasser umkrystallisirte Tetraspartsäure bildet farblose kugelige Aggregate kleiner Nadeln; sie ist luftbeständig, weniger in Wasser löslich, als die Oktaspartsäure, unlöslich in Alkohol. Im Allgemeinen verhält sie sich wie Oktaspartsäure, ist aber eine schwächere Säure, als diese. Die Derivate beider Säuren werden in ganz gleicher Weise erhalten.

Tetraspartid verbraucht in gelinder Wärme zur Lösung und Neutralisirung nur 3 Mol. KOH und das vierte Molekül erst bei kurzem Kochen, während Tetraspartsäure in gelinder Wärme sogleich 4 Mol. in Anspruch nimmt. Das aus dieser Lösung durch Kupfersulfat gefällte blaue pulvrige Kupfersulfat entspricht bei 100° getrocknet der Formel C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.

Schaal hat aus Tetraspartid ein Silbersalz mit 17.9 pCt. Ag erhalten. Es entspricht nahezu: C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>AgN<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.

Guareschi hat unter anscheinend gleichen Bedingungen zwei Silbersalze mit 31.2 pCt. und 38.1—38.5 pCt. Ag erhalten. Das erstere entspricht gut:  $C_{16}H_{30}Ag_2N_4O_{13}$ ; der höhere Silbergehalt scheint einer noch mit dem vorhergehenden Salz gemengten Verbindung  $C_{16}H_{19}Ag_3N_4O_{13}$  (ber. 40.5 pCt. Ag) anzugehören.

Zur Lösung in Phenylhydrazin darf Tetraspartid stets nur in kleineren Partien eingetragen werden; die Lösung erfolgt weniger leicht, als beim Oktaspartid und erfordert grössere Vorsicht, weil auch hier das Tetraspartid leicht harzig zusammenballt und den Wänden anhängt. Reinigung, Aussehen und Verhalten der Verbindung sind dieselben wie diejenigen des Oktoderivates; aber sie enthält die Constituenten nur im Verhältniss:



Dieselbe Verbindung bildet sich, mit noch etwas Phenylhydrazinsalz der Tetraspartsäure gemengt, wenn man die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung der Tetraspartsäure mit der Base sättigt, bei 100° eindunstet und austrocknet und den Rückstand aus Alkohol krystallisiert, worin die Verbindung übrigens löslicher ist, als das Oktophenylhydrazid der Oktaspartsäure.

Tetraspartid absorbiert trocknes Ammoniak und es verbindet sich direct mit Anilin, aber diese Reactionen sind bis jetzt nicht näher studirt worden.

#### Constitution der Polyaspartsäuren.

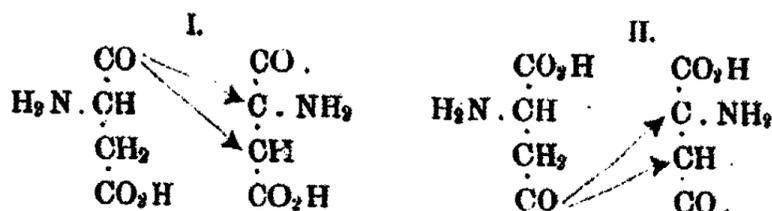
Die im Vorhergehenden kurz charakterisirten Verbindungen sollen später, nach weiterer Förderung dieser Untersuchung, an anderem Orte ausführlicher beschrieben und die betreffenden analytischen Befunde mitgetheilt werden. Zur Discussion der Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen werden die gegebenen Notizen vorerst genügen.

Es ist von vornherein auszuschliessen, dass die Asparaginsäurereste in den Polyaspartsäuren, nach Art der normalen Säureanhydride, mittels Bindeglieder  $(CO \cdot O \cdot CO)$  aneinander geröhrt seien. Es würde dann nur in den beiden endständigen Säureresten je ein Carboxyl frei bleiben, und alle Polyaspartsäuren müssten zweibasisch sein. Dies ist aber nicht der Fall; für  $n$  verkettete Asparaginsäurereste ist die entstehende Polyaspartsäure  $n$ -basisch<sup>1)</sup>. Auch wären solche

<sup>1)</sup> In der That enthalten sie noch  $n + 1$   $CO_2H$ , aber das in dem endständigen Säurerest befindliche  $CO_2H$  ist mit dem daran gebundenen  $(C \cdot NH_2)$  gleichsam salzartig vereinigt und ertheilt der Verbindung keinerlei Säurefunction. Besonders in dieser Richtung angestellte Versuche lehren, dass Asparaginsäure zur Neutralisation nur ein Mol. KOH verbraucht. Wird Tetraspartsäure mit überschüssigem Normalkali mehrere Stunden im Rückflusskühler gekocht und dadurch völlig in Asparaginsäure gespalten, so ergibt sich, beim Zurücktitriren mit Normalsäure, doch nur ein Verbrauch von 4 Mol. KOH, wie für die unzersetzte Tetraspartsäure.

normale Anhydride gegen kaustische Alkalien weniger resistent und würden sich leichter zu Asparaginsäure aufspalten.

Bei der Verkettung ist also nur ein Carboxyl eines jeden Säurerestes beteiligt und dieses Carboxyl giebt sein Hydroxyl zur Wasserbildung an eine der beiden mittelständigen Gruppen  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2)$  der Asparaginsäure ab. Da nun die Asparaginsäure zwei verschiedenen functionirende Carboxyle enthält, so wären, wie in den folgenden zwei Schemata angedeutet:



vier Arten der Verkettung von  $n$  Mol. Asparaginsäure zu einer  $n$ -basischen Polyaspartsäure möglich. Die beiden Verkettungen des Schema II sind ausgeschlossen, weil sie, aus dem in der Fussnote angegebenen Grunde, nicht zu eigentlichen Säuren führen würden. Ein entscheidendes Moment ergibt sich aber aus der Betrachtung der direct mit dem verkettenden  $\cdot\text{CO}$  verbundenen Gruppen. Diese sind:



E. Grimaux<sup>1)</sup> hat 1882 die bisher nicht erklärbare Thatsache gefunden, dass die Schaal'schen Aspartide, in Kali gelöst und mit wenig Kupfersulfat versetzt, eine intensive, sogenannte »Biuretreaction« geben. Da nach dem vorstehend Mitgetheilten die Polyaspartide mit Kali die Salze der entsprechenden Asparatsäuren geben, so kommt die Biuretreaction diesen letzteren zu.

Durch früher mitgetheilte Untersuchungen über die Natur der Biuretreaction<sup>2)</sup> wurde festgestellt, dass Diamide, in welchen die beiden  $\text{NH}_2$  an Kohlenstoff gebunden sind, nur dann die Reaction geben, wenn die beiden die  $\text{NH}_2$ -Gruppe tragenden Kohlenstoffatome entweder direct unter sich (Oxamid), oder durch  $\text{NH}$  (Biuret), oder durch  $\text{CH}_2$  (Malonamid) oder durch die Substitutionsproducte der beiden letzten Gruppen verbunden sind. Bei den Polyaspartsäuren handelt es sich um drei verkettete Kohlenstoffatome, also um den Malonamidtypus. Von den oben gegebenen vier Verkettungsweisen zeigen die beiden

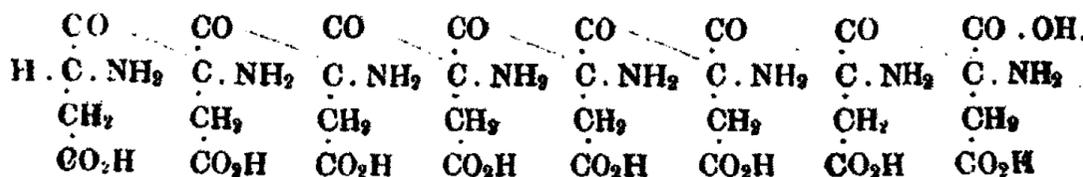
<sup>1)</sup> E. Grimaux, Bull. soc. chim. 38, 68.

<sup>2)</sup> H. Schiff, diese Berichte 29, 298. Eine ausführlichere Darstellung erscheint demnächst in den Ann. der Chem.

Formen II keine solche Gruppierung; sie sind also a fortiori ausgeschlossen. Von den zwei Formen I enthält nur die erste Gruppierung

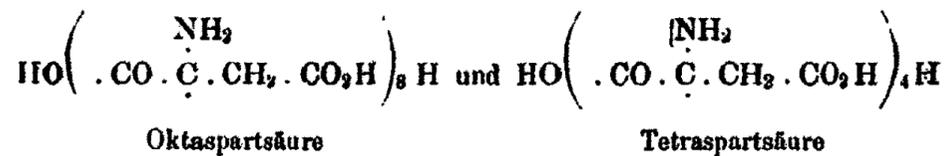


während für die drei äusseren Formen diese Reaction nicht zu erwarten ist. Die entwickelten Schlüsse führen also, unter Ausschluss anderer Formeln, für die Oktaspartsäure zur Constitutionsformel:



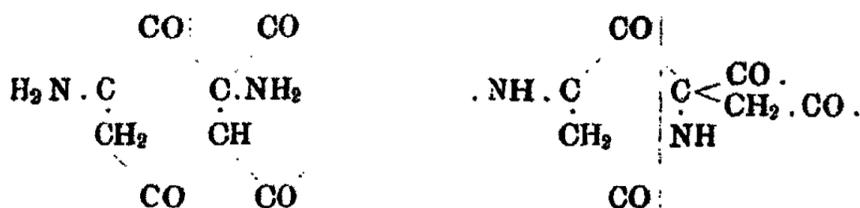
und in gleicher Weise zur Constitution der Tetraspartsäure.

Für das Nachfolgende sollen diese beiden Formeln einfach



geschrieben werden, worin sich die Bedeutung von HO und von H aus der völlig entwickelten Formel ergibt.

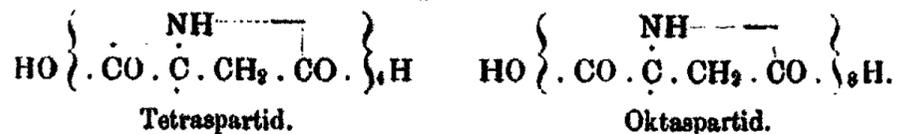
Was nun die Constitution der Polyaspartide betrifft, so bietet sich zunächst die Annahme, dass auch das zweite Carboxyl zur Wasserbildung in eines der Mittelglieder —  $\text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH}_2$  — des nächststehenden Asparaginsäurerestes eingreife. In diesem Falle müssten sich aber cyclische Verbindungen bilden,



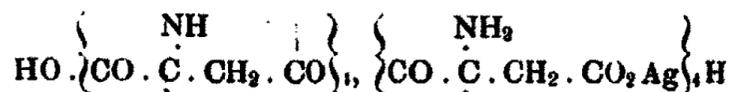
von welchen die letztere von einem Diketohydropyridin abzuleiten wäre. Die Eigenschaften der Aspartide lassen aber derartige Verkettungen auch nicht im Entferntesten annehmbar erscheinen. Griffe des Carboxyl in die  $\text{CH}_2$ -Gruppe desselben oder des nächststehenden Säurerestes ein, dann wären in den Aspartiden als einzige active Functionen nur noch die Amingruppen vorhanden, und bei ihrer grossen Anzahl müssten die Polyaspartide die Eigenschaften starker Basen haben. Dies ist aber nicht der Fall; es ist bereits oben erwähnt

worden, dass in den Polyaspartiden die schwach basische Function der Asparaginsäure völlig verschwunden ist<sup>1)</sup>.

Es bleibt also nur noch der Eingriff der Carboxyle in die NH<sub>2</sub>-Gruppen desselben Säurerestes, in der Art wie die Bildung innerer Anhydride bei Aminosäuren öfters normal vor sich geht. Den Polyaspartiden kommen demnach folgende Constitutionsformeln zu:

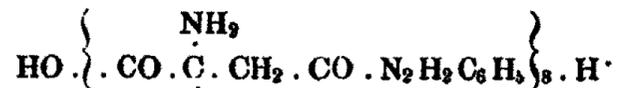


Das eben erwähnte, noch anhydridische Tetrasilbersalz mit 33.4 pCt. Ag ist als

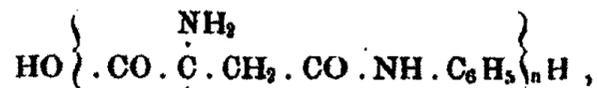


zu betrachten. Bei weiterer Behandlung mit Ammoniak werden noch mehr Aspartidgruppen der Salification zugänglich.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich die einzelnen, Asparaginsäurereste verbindenden CO-Gruppen nicht ketonartig; es öffnet sich vielmehr die Anhydridbindung und bildet durch directe Addition das Oktophenylhydrazid der Oktaspartsäure,

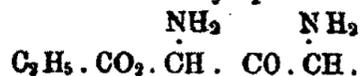


Es ist in der That ein Oktoaniloktasparagin. In gleicher Weise entstehen die Polyanilide der Polyaspartsäuren, Polyphenylasparagine,



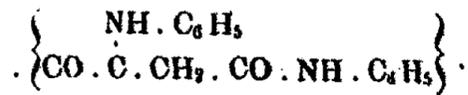
wenn sich mit  $n$  Säureresten  $n$  Mol. Anilin direct vereinigen. Die Verbindungen, welche aus den  $n$ -Aspartiden durch Einwirkung von  $n$  mehr,

<sup>1)</sup> Ein solcher Fall scheint in der stark basischen, hochschmelzenden, stickstoffreichen Verbindung vorzuliegen, welche Th. Curtius (diese Berichte 16, 735, 1883) bei spontaner Zersetzung von feuchtem Glycocolläther erhalten hat und über deren Zusammensetzung bis heute nichts mitgetheilt wurde. Sie giebt starke Biuretreaction. Wenn mehrere Moleküle des Aethers, unter Austritt von Alkohol, sich wie die Polyaspartsäuren zu



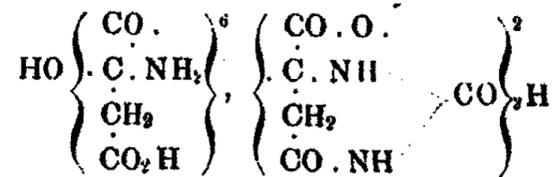
verketteten, dann muss eine stark basische Verbindung entstehen, welche durch die dem Malonamidtypus angehörigen Gruppen  $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$  zur Biuretreaction befähigt ist.

als  $n$  Mol. Anilin, unter Ammoniakentwicklung, entstehen, enthalten Dianilgruppen:



Auf ein Molekül Oktaspartid können also bis zu 16 Molekülen Anilin, unter Austritt von nur 8  $\text{NH}_3$ , verbraucht werden.

Grimaux (l. c.) hat beim Schmelzen von Oktaspartid mit überschüssigem Harnstoff eine colloide Verbindung erhalten, deren Analyse zur Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{25}$  führte. Es ist offenbar eine Oktaspartsäure, welche zwei Aspartureidgruppen enthält:



Die Aufspaltung der 6 Aspartidgruppen zu Aspartsäuregruppen erfolgt, bei Gegenwart von Wasser, durch das bei der Zersetzung von Harnstoff auftretende Ammoniak. Das entstandene Ammoniaksalz wurde durch Essigsäure zersetzt.

An vorstehende Mittheilung knüpfen sich mannigfache Fragen, welche für eine mehr auf chemisch Verwerthbares bedachte, physiologische Chemie nicht ohne Interesse sein können. Bekanntlich wird bei der künstlichen Zersetzung von Eiweisskörpern eine reichliche Menge von Asparaginsäure erhalten. Entspricht dieselbe etwa complicirten organischen Derivaten von Polyaspartsäuren? Wird beim Eiweissumsatz in den Keimpflanzen gebildetes, aber nicht frei auftretendes Ammoniak von Polyaspartsäuren gebunden und ist dies vielleicht die Quelle des für das Pflanzenleben so wichtigen Asparagins? Oder wird Asparagin, vermittelt Polyaspartsäure-Derivaten als Zwischengliedern, weiter zur Pflanzenernährung verwerthet? Können, nach einer oben gegebenen Andeutung, Polyaspartderivate im Organismus in cyclische Verbindungen, zumal im Pyridinkörper, übergehen oder umgekehrt? Sind Polyaspartderivate bei der sogen. Biuretreaction des Eiweisses betheiligt und in welchem Maasse? Wie ist in dieser Beziehung das Verhältniss zwischen Eiweiss und dem daraus entstehenden Pepton aufzufassen, welches nur noch eine schwache Biuretreaction giebt? Kann die Peptonisirung des Eiweisses, bei welcher die Physiologen stufenweise Uebergangsglieder als individualisirt betrachten, bezüglich der Intensität der Biuretreaction und der Bildung von Asparaginsäure bei der Zersetzung, auch gradweise verfolgt werden?

Nach früher mitgetheilten Versuchen über Desamidirung des Eiweisses<sup>1)</sup> verschwindet die Biuretreaction desselben bereits bei Elimination von  $\frac{1}{16}$  des Gesamtstickstoffes, welche Menge nach der einfachsten Lieberkühn'schen Formel mit  $C_{72}$  etwa einem Atom Stickstoff entspricht. Hieraus kann geschlossen werden, dass Polynspartderivate nur durch einen kleinen Antheil ihrer Amingruppe bei der Biuretreaction betheilt sein können. Der grösste Theil dieser Gruppen muss entweder mit anderen organischen Complexen verbunden sein, oder sie müssen einen Theil des Wasserstoffes durch andere Complexe substituirt enthalten, oder aber es sind bei der intensiven Biuretreaction des Eiweisses noch andere Verbindungen betheilt, welche den für den Eintritt dieser Reaction aufgefundenen Bedingungen entsprechen. Diese und andere, an Vorstehendes sich anknüpfende Fragen können vorerst hier nur gestellt werden. Ihre Lösung bleibt einer nur sehr allmählich heraufreifenden Möglichkeit einer Discussion der chemischen Constitution der Eiweisskörper vorbehalten.

Den HHrn. Dr. U. Monsacchi und G. Marzichi, deren Mitarbeit ich mich namentlich bezüglich des analytischen Materials zu erfreuen hatte, bringe ich hier meinen warmen Dank entgegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

#### 439. H. v. Pechmann: Glyoxalosazon aus Formaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd ist zuerst von Wellington und Tollens<sup>2)</sup> studirt worden. Sie erhielten nicht das einfache Methylenphenylhydrazin, sondern ein Product von complicirter Zusammensetzung, welches wohl überhaupt kein unmittelbares Formaldehydderivat ist. Das einfache Phenylhydrazon des Formaldehyds will kürzlich Walker<sup>3)</sup> dargestellt haben, ausserdem erhielt derselbe noch drei andere Producte, sodass bisher nicht weniger, als fünf Verbindungen aus Phenylhydrazin und Formaldehyd gewonnen worden sind, deren definitive Aufklärung zweifellos von grossem Interesse wäre.

Durch anderweitige Beobachtungen (siehe die nächste Mittheilung) veranlasst, diese Versuche zu wiederholen, fand ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Nold ein neues, also sechstes Product, welches sich

<sup>1)</sup> H. Schiff, Desamidoalbumin. Diese Berichte 29, 1354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3300.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 69, 1280: diese Berichte 29, R. 777.

hauptsächlich zu bilden scheint, wenn Phenylhydrazin und Formaldehyd in essigsaurer Lösung zusammengebracht werden, deren Concentration und Temperatur so gewählt sind, dass die Flüssigkeit anfänglich klar bleibt. Der so erhaltene Körper wurde als Glyoxalosazon identificirt. Die anfängliche Vermuthung, dass der verarbeitete Formaldehyd glyoxalhaltig war, erwies sich als irrthümlich, und das Glyoxal musste somit aus Formaldehyd entstanden sein. Am einfachsten ist dies durch die Annahme zu erklären, dass der Aldehyd durch das Hydrazin oder durch die Essigsäure die Aldolcondensation erleidet und in Glycolaldehyd übergeht, von welchem E. Fischer<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass er mit Phenylhydrazin in der Wärme Glyoxalosazon liefert.

Die Reaction erinnert im Effect an die von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> beobachteten Uebergänge von Phenylhydrazonen in Osazone, welche bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Wasserstoff stattfinden. Eine allgemeinere Bedeutung hat sie vielleicht insofern, als sie möglicherweise auch bei anderen Aldehyden stattfindet, und deshalb eine gewisse Vorsicht bei der Diagnose eines Aldehydes mittels Phenylhydrazin geboten sein dürfte.

#### Experimentelles.

Nach den vorliegenden Erfahrungen muss man in sehr verdünnter, stark essigsaurer Lösung arbeiten, um aus Formaldehyd Glyoxalosazon zu erhalten, z. B. folgendermaassen: 25 g Phenylhydrazin werden in 600 ccm 60-procentiger Essigsäure gelöst, auf 70° erwärmt und auf einmal mit einer Mischung von 12 g 40-procentiger Formaldehyd-Lösung in 600 ccm 60-procentiger Essigsäure von Zimmertemperatur versetzt. Man lässt stehen und saugt nach mehreren Stunden ab. Rohausbeute 15 g. Das scheinbar stark verunreinigte Product wird durch 4–5-maliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in die typischen Blättchen des Glyoxalosazons verwandelt, die bei 169–170° schmelzen<sup>3)</sup>. Möglicherweise wird unter günstigeren Bedingungen die Ausbeute besser.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4$ .

Procente: C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » » 70.3, 70.5, » 6.3, 6.2, » 23.2.

Molekulargewicht Ber. 238. Gef. in siedendem Essigester 244.

Der Körper zeigt alle Reactionen des Osazons, insbesondere giebt er auch die Osazonreaction, wobei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2553.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 247, 222.

<sup>3)</sup> Bezüglich der wechselnden Krystallform und des schwankenden Schmelzpunktes kann ich die Angaben von C. J. Lintner, diese Berichte 29, R. 991, bestätigen.

## Glyoxalosotetrazon

entsteht. Diese früher von mir nur flüchtig erwähnte Verbindung <sup>1)</sup> ist früher nicht analysirt worden. Aus kochendem Aceton oder Alkohol krystallisirt sie in charakteristischen, dunkelrothen, fast schwarzen Blättchen, Schmelzpunkt 152°.

Analyse: Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>.

Procente: C 71.2, H 5.1, N 23.7.  
Gef. " " 70.9, " 5.3, " 23.9.

Bei vorstehenden Versuchen bin ich zuerst von Hrn. Dr. A. Nold und dann von Hrn. W. Schmitz unterstützt worden, wofür ich denselben bestens danke.

440. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol<sup>2)</sup>.

(Vorläufige Mittheilung.)

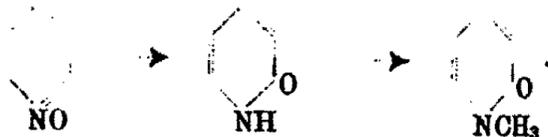
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Während Diazomethan durch Nitrosamine nicht angegriffen wird, wirkt es, wie ich vor einiger Zeit erwähnt habe<sup>3)</sup>, auf Nitrosobenzol lebhaft ein. Die Reaction verläuft in ätherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung und Temperaturerhöhung und führt zu einer in goldgelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, deren Studium der Gegenstand dieser Arbeit war.

Zur Aufklärung des Processes waren zunächst zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1) Da die Reaction unter denselben Erscheinungen wie die Methylierung von Hydroxyl, Imid u. s. w. durch Diazomethan verläuft, so glaubte ich anfänglich, dass auch hier eine Methylierung, d. h. Ersatz eines Wasserstoffatoms des Nitrosobenzols durch Methyl, stattfindet. Dies ist aber nur möglich, wenn das Nitrosobenzol nicht als solches, sondern in Form eines isomeren Chinonimids reagirt, und zwar als *o*-Chinonimid, weil *p*-Nitrosotoluol dasselbe Verhalten wie Nitrosobenzol zeigt:



Diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit, als festgestellt wurde, dass diorthosubstituirte Nitrosobenzole, wie Nitrosomesitylen

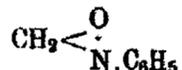
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2756.

<sup>2)</sup> G. Mitth. über Diazomethan.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 860.

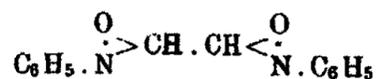
oder die Nitrosoverbindung des symmetrischen Dimethyl-*m*-xylidins durch Diazomethan nicht verändert werden. Trotzdem zeigte sich, dass der Process in anderem Sinn verlaufen muss.

2) Die zweite Möglichkeit erinnert an das Verhalten gewisser Doppelbindungen, wie C:C, C:S (nicht C:O), welche mit Diazomethan Additionsproducte liefern, die bei höherer Temperatur ihren Stickstoff abspalten unter Bildung eines Dreirings<sup>1)</sup>. Ebenso, nur mit dem Unterschied, dass das Additionsproduct den Stickstoff viel leichter verliert, konnte sich die Gruppe N:O verhalten. Der Körper aus Nitrosobenzol und Diazomethan dürfte dann in der Formel



seinen Ausdruck finden.

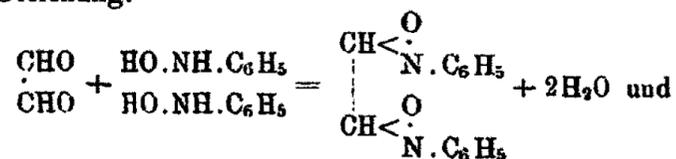
Aber auch diese Vermuthung ist nicht ganz zutreffend. Das Reactionsproduct erwies sich nämlich als bimolekular, entstanden durch Condensation zweier Moleküle obiger Verbindung unter Verlust zweier Wasserstoffatome. Unter den möglichen Formeln für die neue Verbindung erscheint nach den bisherigen Beobachtungen die Formel



am wahrscheinlichsten, welche indessen noch mit allem Vorbehalt gegeben sei. Die Condensation verläuft vielleicht unter der oxydirenden Wirkung des Nitrosokörpers, wofür spricht, dass bei Anwendung molekularer Mengen die Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie beträgt und als Nebenproduct Phenylhydroxylamin auftritt. Der Process erinnert im Effect an die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Umwandlung von Formaldehyd in ein Glyoxalderivat und kann daher nicht besonders überraschen. Ferner erinnert er auch an die von Curtius<sup>2)</sup> beschriebene Verwandlung von Diazoessigester in Fumarsäurester.

Von den experimentellen Beobachtungen, welche für obige Formel sprechen, seien einstweilen nur drei angeführt:

- 1) Die Spaltung der Verbindung durch Säuren oder Phenylhydrazin in Glyoxal und Phenylhydroxylamin,
- 2) ihre Synthese aus den ebengenannten Spaltungsproducten nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 189; 29, 2588.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 39, 55—58.

3) ihre Umlagerung in Oxanilid, resp. Abkömmlinge desselben, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid.

Die Verbindung kann als

**Glyoxim-*N*-phenyläther**

bezeichnet werden. Goldgelbe Nadeln aus Alkohol, welche bei 182—183° schmelzen. Vorläufig seien noch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung mitgeteilt.

Analyse: Ber. f. obige Formel:  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ .

Proc.: C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Analyse: Ber. für die um 2 H reichere Formel:  $C_{14}H_{14}N_2O_2$ .

Procente: C 69.4, H 5.8, N 11.6.

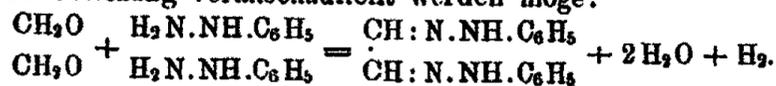
Gef. » » 70.5, » 5.1, » 12.05.

Molekulargewicht. Bei der Zersetzlichkeit der Verbindung wurde zur Bestimmung ihr Dibromderivat gewählt; es lieferte im erstarrenden Phenol folgende Zahlen:

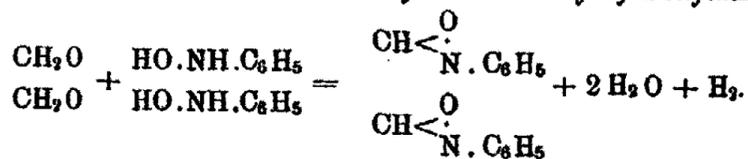
Ber. für  $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$ : 398.

Gef. 356. 345. 367.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass Formaldehyd und Phenylhydrazin Glyoxalosazon liefern können, was durch folgende Gleichung veranschaulicht werden möge:



Das Analogon dieses Vorganges wäre die Entstehung von Glyoxim-*N*-phenyläther aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin:



In der That lässt sich diese Reaction verwirklichen, wie aus einer kurzen Publication von E. Bamberger in der Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich<sup>1)</sup> hervorgeht, welcher Glyoxim-*N*-phenyläther aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat; diese Bildungsweise des Körpers befindet sich nach dem Vorstehenden ebenfalls mit der einstweilen vorgeschlagenen Formel im Einklang. Nachdem Bamberger die ersten Angaben über die neue Verbindung veröffentlicht hat, breche ich die weiteren Versuche ab und werde nur über die schon gemachten Beobachtungen, welche die Aufklärung der aus Diazomethan und Nitrosoverbindungen entstehenden Körper zum Zweck hatten, sowie namentlich auch über Abkömmlinge des Nitrosophenols, Nitrosodimethylanilins o. dgl., demnächst berichten. Bei der Untersuchung haben sich Hr. Dr. Aug. Nold, sowie die HHrn. W. Schmitz und E. Seel betheilig.

<sup>1)</sup> 1896, 178.

441. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
XVII. Orthotoluidin und Metatoluidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. October.)

In genau derselben Weise, wie ich sie in der XIV. Abhandlung<sup>1)</sup> beschrieben habe, wurden quantitative Versuche mit *o*-Toluidin angestellt. Nur musste hier, da Aether sich als ungeeignet erwies, Chloroform zur Abscheidung bezw. Reinigung des Toluidinbromhydrates angewendet werden.

1. 5.35 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Nach 15 Minuten begann die Salzabscheidung. Erhalten: 2.55 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) vom Schmp. 182—183° (reines Salz 187—188°), Dissoc.-Punkt 209° (rein: 188°). Bromgehalt: 42.5 pCt. (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 54.20.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 18.15 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) vom Schmp. 198—199°. Bromgehalt: 42.21 pCt.

Procente der Umsetzung: 96.54.

3. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 15.8 g Bromhydrat vom Schmp. 198—199°. Bromgehalt: 42.50 pCt.

Procente der Umsetzung: 84.04.

4. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 7.5 g Bromhydrat vom Schmp. 190°. Bromgehalt: 42.29 pCt.

Procente der Umsetzung: 89.89.

5. 21.4 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 2.9 g Bromhydrat vom Schmp. 190°. Bromgehalt: 42.08 pCt.

Procente der Umsetzung: 15.42.

6. 5.35 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenyleessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 2.0 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 37.92 pCt. (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 42.55.

7. 5.35 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, wie sub 1 und 6. Erhalten: 0.875 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 42.30 pCt.

Procente der Umsetzung: 18.51.

8a. Die folgenden Zahlen wurden bei der Combination der entsprechenden Mengen (XIV. Abhandlung sub 7) *o*-Toluidin und A Brompropion-, B -butter-, C -isobutter-, D -isovaleriansäureäthylester ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2303 (1897).

wonnen, wobei jedoch zur Isolirung des Bromhydrates auch hier nicht Aether, sondern Chloroform angewendet wurde. Nach 4-stündigem Erhitzen auf 130—135° wurden erhalten:

Bromhydrat (Theorie 37.6 g):			
A. 35.7 g;	B. 29.8 g;	C. 20.4 g;	D. 4.7 g.
Procente der Umsetzung:			
A. 94.94;	B. 79.25;	C. 54.25;	D. 12.5.
Fractionsvorläufe bis 180°:			
A. 1.0 g;	B. 3.45 g;	C. 12.6 g;	D. 1.95 g.

Temp.	A	B	C	D
180—185	0.1	1.1	3.47	8.3
185—190	—	0.95	2.45	20.9
190—195	0.05	0.6	2.4	22.5
195—200	—	0.57	2.55	7.7
200—205	0.3	1.1	3.4	2.2
205—210	—	0.63	2.4	0.75
210—215	0.2	0.85	3.4	1.2
215—220	—	0.7	6.9	0.4
220—225	0.1	1.05	4.65	0.5
225—230	—	0.15	1.1	0.4
230—235	0.2	0.75	1.6	1.1
235—240	0.1	0.8	0.7	0.9
240—245	0.6	1.2	0.6	0.7
245—250	0.6	0.9	0.2	0.5
250—255	0.6	0.5	0.4	0.8
255—260	0.1	1.3	0.3	0.2
260—265	7.4	1.6	0.4	0.2
265—270	17.82	3.95	0.3	—
270—275	5.25	1.85	0.6	—
275—280	1.4	11.0	0.7	—
280—285	—	1.45	0.35	—
285—290	—	0.9	0.3	—
290—295	—	1.4	—	—

Die in den Fractionscurven der Tafel III auf Seite 2466 ausgedrückten Verhältnisse zeigen im Vergleich mit den unter analogen Bedingungen beim Anilin (XIV. Abhandlung, Tafel I) gewonnenen auf's Deutlichste die namentlich in Bezug auf den Isovalerianester (D) vorhandenen Verkettungsschwierigkeiten.

Um das bisher noch nicht bekannte Verkettungsproduct D, den  $\alpha$ -*o*-Toluidoisovaleriansäureäthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , überhaupt zu erhalten, musste die Einwirkung energischer vorgenommen werden. Es wurden daher

8b. 50 g Base, 48 g  $\alpha$ -Bromisovalerianester 9 Stunden auf 170—180° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 21.5 g zwischen 265—295° siedenden Rohesters erhalten. Bei der Recti-

fication ging die Hauptmenge ( $b = 763$  mm) von  $282-284^{\circ}$  über und erstarrte zu farblosen, bei  $30^{\circ}$  schmelzenden Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: C 71.49, H 8.94.  
Gef. » » 71.73, » 9.02.

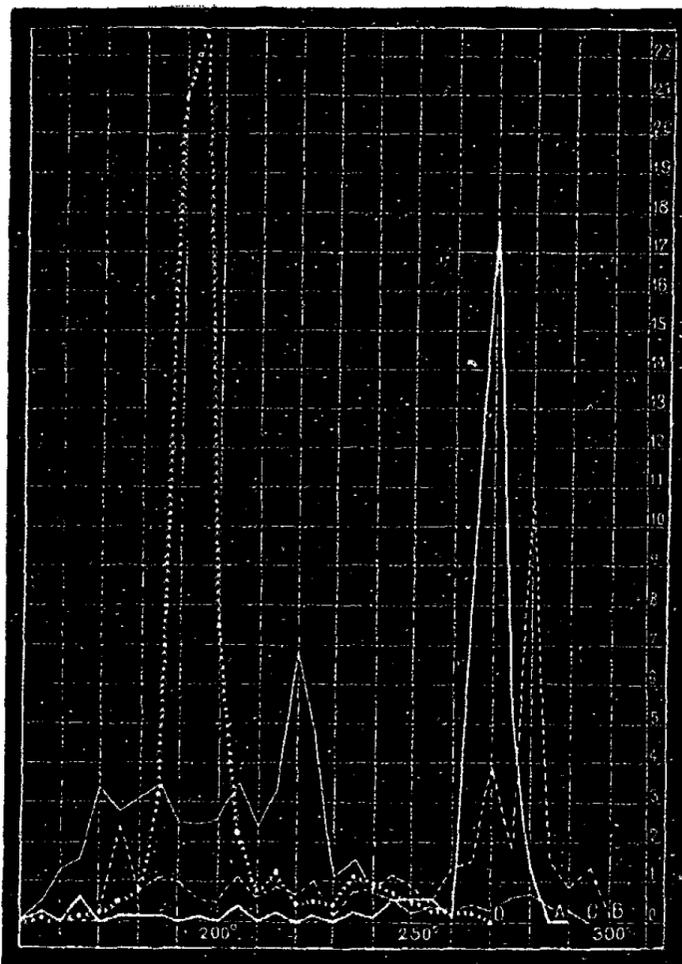
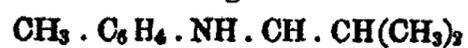


Fig. III.

Die Verseifung lieferte eine bei  $101^{\circ}$  schmelzende Säure, die offenbar die erwartete  $\alpha$ -Verbindung ist, da sie, wie alle von mir früher untersuchten  $\alpha$ -Anilino- bzw. Toluido-Säuren beim Destilliren Kohlensäure abgab:



und ein bei 758 mm zwischen  $230-235^{\circ}$  übergehendes, farbloses, nach Salbei riechendes Oel lieferte, welches das in der Gleichung formulierte Isobutyl-*o*-toluidin sein muss.

Analyse: Ber. Procente: N 8.59.

Gef. » » 8.91.

9. Die Bildung der Säure-*o*-toluide (vgl. XVI. Abhandlung<sup>1)</sup> sub 8) zeigt, wie Hr. stud. Liebers fand, gleichfalls die verzögernde Wirkung der orthoständigen Methylgruppe, die sich besonders bei der Combination mit Verzweigungen in dem Säurerest (Isobutter- und  $\alpha'$ -Oxyisobutter-Säure) geltend macht:

H . CO	92.2 pCt.	HO . CH <sub>3</sub> . CO	28.4 pCt.
CH <sub>3</sub> . CO	17.6 »	HO . CH(CH <sub>3</sub> ) . CO	20.4 »
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO	7.2 »	HO . CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) . CO	14.5 »
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO	2.7 »	HO . CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) . CO	14.1 »
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . CO	4.2 »	HO . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CO	0 »
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CH . CO	1.4 »		

#### *m*-Toluidin.

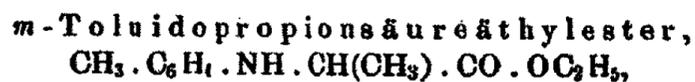
10. 5.35 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Die Salzabscheidung begann nach 15 Minuten. Erhalten: 4.4 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) vom Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt 199—201° (reines Salz: 190 bzw. 202°). Bromgehalt: 42.25 (Theorie: 42.55) pCt.

Procente der Umsetzung: 98.62.

11. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden auf 100°. Erhalten: 17.6 g Bromhydrat (Theorie: 18.8 g) vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 195°. Bromgehalt: 42.28 pCt.

Procente der Umsetzung: 98.62.

Das normale Verkettungsproduct, der



siedet bei 767 mm zwischen 271—276° und stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar.

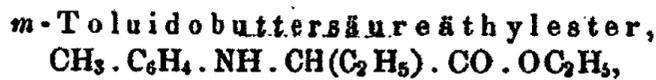
Ber. Procente: C 69.56, H 8.21.

Gef. » » 69.52, » 8.17.

12. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 16.48 g Bromhydrat, Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt 195°. Bromgehalt: 42.34 pCt.

Procente der Umsetzung: 87.22.

Der



siedet bei 745 mm zwischen 281—285°. Gelbliches Oel.

Analyse: Ber. Procente: N 6.33.

Gef. » » 6.32.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2315 (1897).

13a. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 12. Erhalten: 15.35 g Bromhydrat. Bromgehalt: 42.32 pCt.

Procente der Umsetzung: 81.21.

13b. 5.35 g Base; 4.87 g Ester, wie sub 11. Erhalten: 2.93 g (Theorie: 4.7 g). Bromhydrat mit 42.46 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 62.20.

Das Verkettungsproduct, *m*-Toluidoisobuttersäureäthylester, von dem nach früheren Erfahrungen anzunehmen ist, dass es ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung darstellt, ist ölig und gelb und ging bei 753 mm von 270—273°, bei 104 mm von 205—210° über.

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 8.59, N 6.33.

Gef. » » 70.54, » 8.42, » 6.01.

14. 21.4 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 12. Erhalten: 3.55 g Bromhydrat mit 42.21 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 18.74.

15. 5.35 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenylessigester, wie sub 10. Erhalten: 2.23 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Bromgehalt: 42.20 pCt.

Procente der Umsetzung: 47.45.

Das Reactionsproduct:

$\alpha$ -*m*-Toluido-phenylsaigsäureäthylester,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,

krystallisirt beim Verdunsten der vom Bromhydrat abfiltrirten ätherischen Lösung aus und lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose Krystallwarzen, die aus kleinen Nadelchen bestanden und bei 109° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 75.83, H 7.06.

Gef. » » 75.74, » 7.14.

Das oben wiedergegebene Zahlenmaterial werde ich zusammen mit dem für das Paratoluidin und Metaxylidin ermittelten am Schlusse der XIX. Abhandlung besprechen.

442. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
XVIII. Paratoluidin.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)  
(Eingegangen am 28. October.)

1. 5.35 g *p*-Toluidin, 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester verflüssigten sich bei 100°. Nach 5 Min. begann die Salzabscheidung. 4 Stunden auf 100° erhitzt. Erhalten: 4.32 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g). Dissociationsp. 170°, verkohlte bei 300° (reines Salz: Dissociationsp. 197°, Schmp. 286–289°). Bromgehalt: 42.54 (Theorie 42.55) pCt.

Procente der Umsetzung: 91.91.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das ätherische Filtrat scheidet sich das Chlorhydrat des Verkettungsproductes aus, welches bei etwa 82° dissociirt und zwischen 131–132° schmilzt.

Cl



Chlorgehalt 14.67 bzw. 14.52 pCt.; ber. 15.46 pCt.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 17.4 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g), oberhalb 300° sich zersetzend. Bromgehalt: 42.48 pCt.

Procente der Umsetzung: 92.55.

3. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 17.2 g Bromhydrat mit 42.48 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 92.02.

4. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 14.4 g Bromhydrat mit 42.45 pCt. Brom.

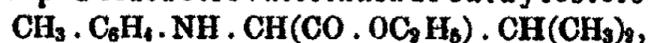
Procente der Umsetzung: 76.60.

5. 21.4 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 7.1 g Bromhydrat mit 42.10 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 37.76.

6. Zur Erzielung der Ausbeutecurven und zur Isolirung des noch unbekanntes

$\alpha$ -*p*-Toluidoisovaleriansäureäthylesters:

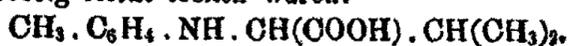


wurden von Hrn. stud. Charasch grössere Mengen verarbeitet. Der gesuchte Ester stellte ein Oel dar (Sdp. 295° bei 753 mm), welches in fester Kohlensäure zwar sehr dick und zähe, aber nicht krystallinisch wurde.

Analyse: Ber. Procents: C 71.49, H 8.94, N 5.96.

Gef. » » 71.48, » 8.90, » —

Die Verseifung des Esters mit wässrigem Kalihydrat lieferte eine Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus 25-procentigem Alkohol weisse blättrige Krystalle darstellte, die bei 110° schmolzen, in heissem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig leicht löslich waren:



Analyse: Ber. Procente: C 69.56, H 8.21.

Gef. » » 69.26, » 8.25.

Die Fractionenausbeute war, in derselben Weise wie die XIV. Abhandlung sub 7, die XVII. sub 8 ersehen lässt, gewonnen und lieferte folgendes Bild:

Temp.	8 Stunden bei 180°				4 Stunden bei 130–135°			
	A	B	C	D	A	B	C	D
180–190	—	0.2	0.6	0.9	—	0.54	2.6	14.04
190–195	0.2	0.3	0.6	0.5	0.14	0.82	1.24	11.75
195–200	0.2	0.2	0.3	0.7	—	0.35	5.64	6.31
200–205	0.2	0.2	0.4	0.3	0.15	0.78	2.02	4.37
205–210	0.2	0.1	0.5	0.4	—	1.36	1.2	4.13
210–215	0.3	0.1	0.6	0.7	0.12	0.4	7.56	1.01
215–220	0.2	0.2	0.6	0.8	—	0.38	3.67	5.15
220–225	0.3	0.6	0.5	0.6	0.11	0.3	2.35	1.25
225–230	0.3	0.5	0.4	0.6	0.05	0.72	1.56	9.62
230–235	0.2	0.9	0.3	0.5	0.25	0.02	1.23	1.32
235–240	0.2	0.7	1.9	0.6	0.12	0.02	1.05	0.27
240–245	0.5	1.0	2.4	0.8	0.2	0.21	0.6	—
245–250	0.2	0.5	1.8	0.7	0.94	0.37	0.82	—
250–255	0.9	1.0	1.9	0.8	0.95	1.15	0.65	—
255–260	1.0	0.7	1.8	0.6	2.27	1.61	0.45	—
260–265	1.9	1.8	3.2	0.7	4.18	0.88	0.92	—
265–270	2.1	2.0	2.7	1.0	6.78	2.3	0.95	—
270–275	7.7	3.0	5.7	1.2	18.23	2.31	1.18	—
275–280	16.1	7.8	1.7	1.9	—	9.39	1.28	—
280–285	3.4	10.0	1.9	3.4	—	10.37	2.59	—
285–290	2.2	4.8	1.7	4.7	—	2.2	—	—
290–295	—	0.9	0.2	5.9	—	—	—	—
295–300	—	1.2	0.2	1.8	—	—	—	—
300–305	—	—	0.5	0.3	—	—	—	—
305–310	—	—	0.6	0.8	—	—	—	—

Bei der Ermittlung der in den vier letzten Spalten aufgeführten Zahlen hat Hr. stud. Blumfeld ferner die folgenden Werthe ermittelt:

	A	B	C	D
Vorläufe — 180° . . . . .	0.96 g	1.7 g	2.05 g	0.63 g
Rückstand . . . . .	2.32 »	2.82 »	6.36 »	6.15 »
Bromhydrat (Theorie 37.6) . . . . .	36.47 »	34.38 »	29.47 »	13.98 »
Procente der Umsetzung . . . . .	96.42 »	91.04 »	78.29 »	36.93 »

Die den Fractionenspalten entsprechenden Curven sind in den Tafeln IV (Ausbeuten bei 130°) und V (Ausbeuten bei 180°) auf S. 2471 enthalten.

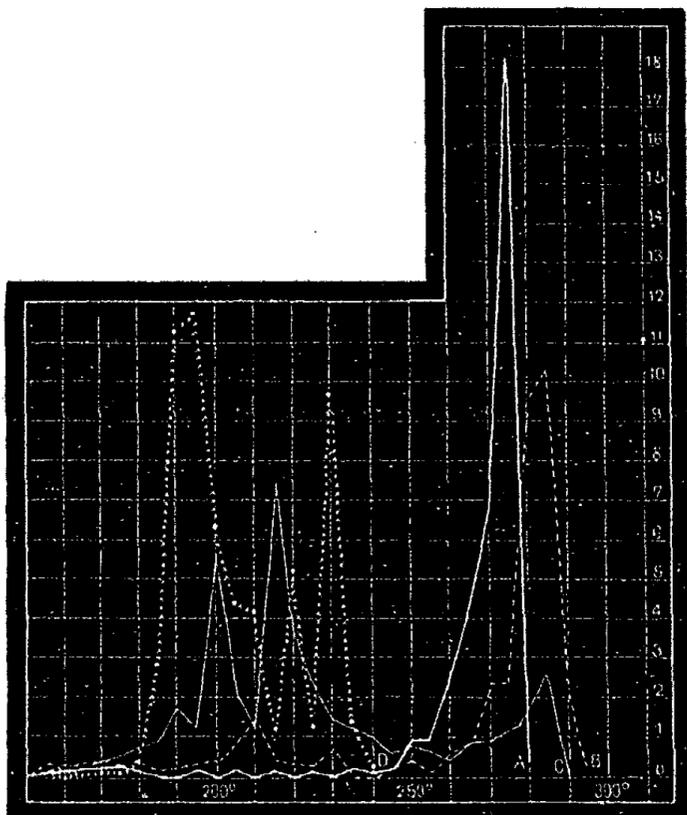


Fig. IV.

Der Vergleich der Tafel IV mit Tafel I der XIV. Abhandlung (Anilin) ergibt grosse Analogie, ebenso der Vergleich zwischen V und II. Es verhält sich danach also das Paratoluidin dem Anilin sehr ähnlich, während, wie Tafel III der vorhergehenden (XVII.) Abhandlung illustriert, Orthotoluidin bei allen Verkettungen, besonders aber bei solchen mit Verzweigungen (Isobutter- und Isovalerian-Derivate), grosse Abweichungen zeigt. Die Ausbeutescurven lassen fernerhin erkennen, dass man für den quantitativen Verlauf der Verkettungen direct die aus den gewonnenen Bromhydratmengen er-

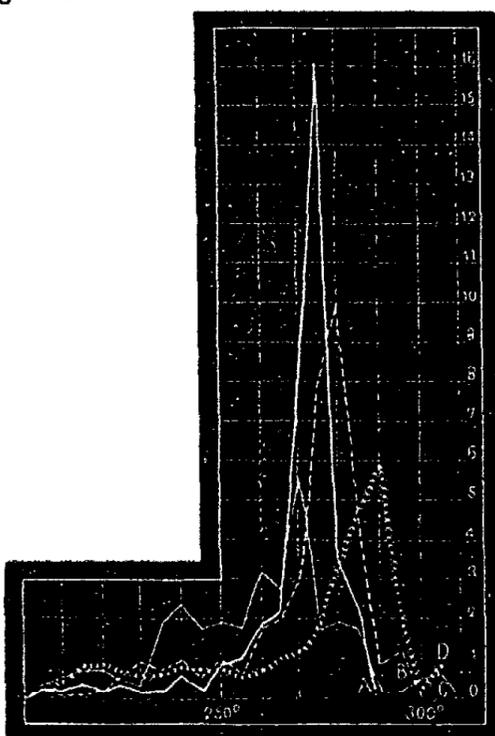


Fig. V.

mittelten Umsetzungsprocente den theoretischen Erörterungen zu Grunde legen darf, da oberhalb der Siedegrenzen der Verkettungsproducte keine Nebenproducte beobachtet wurden und die Vorläufe sich als Gemische der nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien erwiesen. Es ist nur noch darauf hinzuweisen, dass die letzteren noch in geringem Betrage während der fractionirten Destillation in Reaction treten, woraus sich die starken Knickungen der Vorlaufscarven erklären.

Für die in späteren Abhandlungen zu beschreibenden Umsetzungen der übrigen Anilinsubstitutionsproducte konnte in Anbetracht der vorstehend mitgetheilten Beobachtungen von der Anfertigung der Ausbeutecurven abgesehen werden.

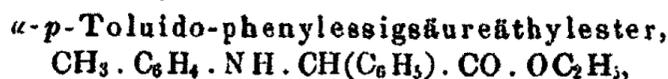
7. 5.35 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 1.8 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 42.40 pCt. Brom (Theorie 42.55 pCt.).

Procente der Umsetzung: 88.80.

8. 5.35 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 7. Erhalten: 2.01 g Bromhydrat mit 42.41 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 42.77.

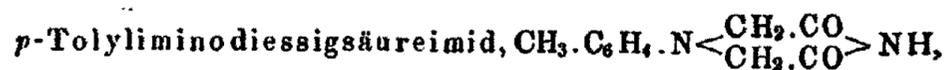
Das Verkettungsproduct:



krystallisirte aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in farblosen silberglänzenden Nadelchen vom Schmp. 85—86°.

Analyse: Ber. Procente: C 75.83, H 7.06.  
Gef. „ „ 75.60, „ 7.26.

9. Nach Versuchen des Hrn. stud. Budny verläuft die Umsetzung des *p*-Toluidins mit dem Chloracetamid in ganz derselben Weise, wie ich dies früher <sup>1)</sup> für Anilin beschrieben habe.



10 g *p*-Toluidin und 10 g Chloracetamid wurden erhitzt; bei 85° trat freiwillige Temperaturerhöhung ein, die durch Kühlung des Gefässes gemässigt wurde. Nachdem weiter 1½ Stunden auf 150° erhitzt worden war, erstarrte die heiss ausgegossene Reaktionsmasse zu einem braunrothen Glase. Dieses wurde zerkleinert, mit Wasser wiederholt ausgekocht — in den Auskochungen konnte Chlorammonium nachgewiesen werden — und das in Wasser ungelöst Gebliebene mit Alkohol übergossen. Während eine dunkelgefärbte Beimengung in Lösung ging, hinterblieb ein weisses Pulver. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde dasselbe in farblose, stark glänzende Schüppchen vom Schmp. 195° verwandelt.

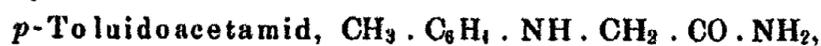
<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1809; vergl. P. J. Méyer, l. c. 8, 1153.

Analyse: Ber. Procente: C 64.71, H 5.88, N 13.73.  
 Gef. » » 64.81, » 6.01, » 13.78, 13.80.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren, etwas leichter löslich in kaltem Eisessig, in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, kaltem und heissem Aceton, heissem Eisessig, sowie in concentrirten Mineralsäuren.

Neben diesem Product trat noch ein zweiter Körper in sehr geringer Menge auf, der allmählich aus den oben erwähnten kalten, alkoholischen, dunkelgefärbten Extracten auskrystallisirte. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Benzol zwischen 173—175° und enthielt 73.41 pCt. C, 6.3 pCt. H. Zur weiteren Bestimmung reichte das Präparat nicht aus.

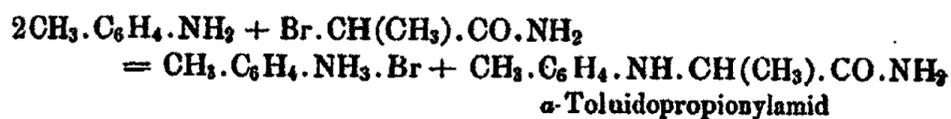
Will man aus dem Chloracetamid das einfache Toluidosubstitutionsproduct



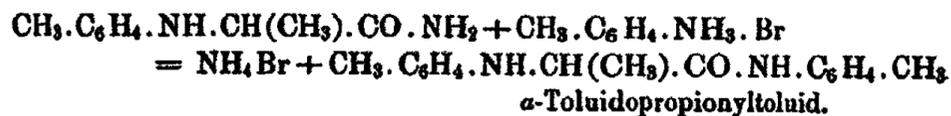
erhalten, dessen Homologe ohne weiteres nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren entstehen (siehe unten), so ist es nöthig, dem Gemisch von 10.7 g *p*-Toluidin und 9.3 g Chloracetamid trocknes Natriumacetat zuzusetzen. Die heftige Reaction findet bei 130° statt. Das Product wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt dann bei 163°, wie P. J. Meyer<sup>1)</sup> angiebt.

Analyse: Ber. Procente: C 65.85, H 7.32, N 17.07.  
 Gef. » » 65.13, » 7.67, » 16.69.

10. Das Verhalten des *p*-Toluidins zu  $\alpha$ -Brompropionsäureamid studirte Hr. Schischkow. Dabei stellte sich heraus, dass ebenso wie bei der Combination dieses Amids mit Anilin zwei Producte zu erhalten sind:



und bei höherer Temperatur:



Der letztere Körper wird in grösserer Ausbeute erhalten, wenn die Base im Ueberschuss ist, in geringerer Menge, wenn gleiche Mengen der Componenten aufeinander einwirken. Eine doppelte Substitution, wie bei den Essigsäurederivaten (s. oben sub. 9) war nicht zu erzielen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1160.

2 g Amid und 2.8 *p*-Toluidin (2 Mol.) verflüssigten sich bei 68° und schieden bei weiterem Erwärmen, wobei die Temperatur der Masse rasch stieg, bei 80° Krystalle aus. Diese werden in Alkohol gelöst, das Bromhydrat durch Aether ausgefällt, und die beim Verdunsten des Filtrats sich ausscheidenden, grossen, rhombenförmigen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie schmolzen bei 145° und sind identisch mit dem von F. Tiemann und R. Stephan<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Nitril dargestellten Toluidopropionsäureamid.

Analyse: Ber. Procente: C 67.41, H 7.87, N 15.73.  
Gef. » » 67.14, » 8.12, » 15.72.

Derselbe Körper entstand auch, als 10 g Amid mit 7 g Toluidin (gleiche Mol.) erhitzt wurden. Die Ausbeute betrug 65 pCt.

Beim weiteren Erhitzen der Ingredientien wurde die bei etwa 80° festgewordene Masse wieder flüssig (bei 145—155°) und späterhin trat wieder eine feste Masse auf. Es wurde zuletzt bis 180° erhitzt. Beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse mit Alkohol blieb Bromammonium zurück. Aus den alkoholisch-ätherischen Filtraten fielen kleine Sternchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 158° schmolzen.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten und dadurch in ihrer Constitution erkannt, als *p*-Toluidin (2 Mol.) mit  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-*p*-toluid erhitzt wurde. Die dabei gewonnenen Krystalle schmolzen gleichfalls bei 158° und erwiesen sich, wie die obigen, durch die Analysen als:

$\alpha$ -*p*-Toluidopropionsäure-*p*-toluid.

Analyse: Ber. Procente: C 76.12, H 7.47, N 10.45.  
Gef. » » 76.02, » 7.85, » 9.85.  
» » » 75.95, » 7.60, » 10.22.

11. Hr. stud. Gorski fand, dass die Einwirkung von *p*-Toluidin (1 oder 2 Mol.) auf  $\alpha$ -Brombuttersäureamid in der Weise vor sich geht, dass das bei 70° flüssig gewordene Gemisch zwischen 115° und 120° Krystalle ausscheidet. Diese lieferten nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus Benzol Nadeln vom Schmp. 138°. Dieselben sind in Alkohol, Aceton, Chloroform leicht, in Aether, kaltem Benzol und heissem Ligroin schwer löslich.

Nach den Analysen liegt das erwartete

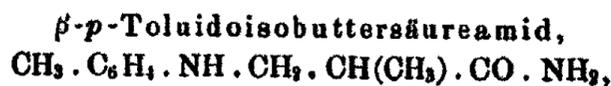
$\alpha$ -*p*-Toluidobuttersäureamid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ,

vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2037.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.58.  
 Gef. » » 69.10, » 8.68, » 14.65.  
 » » » » 14.77.

12. In analoger Weise verlief die von Hrn. stud. Robakowski verfolgte Umsetzung zwischen *p*-Toluidin und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureamid. Die Reaction tritt bei 128° ein. Durch Auskochen mit heissem Wasser wurden röthliche Lösungen erhalten, aus denen sich allmählich Krystalle absetzten, die durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Es erscheinen schliesslich Nadeln oder (anscheinend monokline) Prismen vom Schmp. 144°, die in Alkohol Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin löslich, in Aether und kaltem Wasser schwer löslich waren und nach der Analogie mit dem in der XV. Abhandlung Mitgetheilten das



sein dürften.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75, H 8.33, N 14.58.  
 Gef. » » 68.71, » 8.67, » 14.41.

13. Die *p*-Toluidbildung aus den Salzen der Base mit einigen Säuren hat Hr. Liebers vorläufig dahin aufgeklärt, dass das *p*-Toluidin sich wieder dem Anilin nähert, im Gegensatz zum *o*-Toluidin (vergl. XVII. Abhandlung), ja sogar dasselbe bei Essig- und Glycol-Säure in der Geschwindigkeit übertrifft.

H . CO	95.0 pCt.		
CH <sub>3</sub> . CO	31.6 »	HO . CH <sub>2</sub> . CO	44.6 pCt.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . CO	11.9 »	HO . CH(CH <sub>3</sub> ) . CO	26.5 »
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO	3.0 »	HO . CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) . CO	14.7 »
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CO	3.4 »	HO . C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . CO	1.2 »
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . CH <sub>2</sub> . CO	0.0 »		

Die aromatischen Säuren wie Benzoë-, Phenylessig-,  $\beta$ -Phenylpropion- und Zimmt-Säure zeigten auch hier, wie mit Anilin, bei 100° keine Toluidbildung.

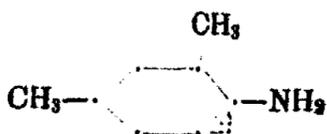
443. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XIX. Metaxylidin im Vergleich mit Anilin und den Toluidinen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 14. October.)

Das zu den folgenden Versuchen benutzte *m*-Xylidin besitzt die Constitution



Falls der Benzolkern in diesen Homologen des Anilins eine gewisse Starrheit besitzt, müssten sich bei den Verkettungen dieses Xylidins die für *o*- und *p*-Toluidin beobachteten Einflüsse der Methylgruppen combinirt zeigen.

Ich gebe zunächst die Zahlenresultate.

1. 6.05 g Base; 4.5 g Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 4.6 g Bromhydrat (Theorie 5.05 g) vom Schmp. 189—190° (reines Salz 195—196°), Dissociationspunkt 153° (reines Salz 163°). Bromgehalt: 39.87 pCt. (ber. 39.60). Die Salzbildung begann nach 20 Minuten.

Procente der Umsetzung: 90.90.

2. 24.2 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 19.45 g Bromhydrat (Theorie 20.20). Schmp. 180°. Bromgehalt 39.60 pCt.

Procente der Umsetzung: 96.28.

Das Verkettungsproduct, der

*m*-Xylido- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.CH(CH<sub>3</sub>).CO.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

stellt grosse wasserklare Prismen dar. Schmp. 42°. Sdp. 274—275° bei 753 mm.

Analyse: Ber. Procente: C 70.58, H 8.60.

Gef. » » 70.21, » 8.80.

3. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester wie sub 2. Erhalten: 18.03 g Bromhydrat vom Schmp. 190° mit 39.65 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 89.28.

*m*-Xylido- $\alpha$ -buttersäureäthylester,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.NH.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

ist ein wasserklares Oel, das nicht fest wurde. Sdp. 285—290° bei 753 mm.

Analyse: Ber. Procente: C 71.48, H 8.93, N 5.95.

Gef. » » 71.33, » 9.25, » 6.32.

4. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisubuttersäureäthylester wie sub 2. Erhalten 12.4 g Bromhydrat vom Schmp. 200° mit 39.71 pCt. Brom. Procente der Umsetzung: 61.88.

Diese vermuthlich aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung bestehenden Verkettungsproducte<sup>1)</sup> gingen als wasserklare Oele hauptsächlich zwischen 270—275° (bei 787 mm) über, und gaben folgende Analysenresultate:

Analyse: Ber. Procente: C 71.48, H 8.93, N 5.95.  
Gef. » » 71.84, » 9.48, » 6.21.

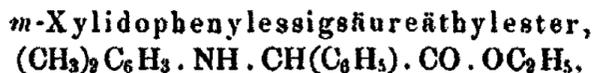
5. 24.2 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester wie sub 2. Erhalten 2.9 g Bromhydrat, Schmp. 200° mit 39.35 pCt. Brom. Procente der Umsetzung: 14.85.

Wegen der geringen Umsetzung verlohte es sich nicht, das Verkettungsproduct zu isoliren.

6. 6.05 g Base; 4.87 g Bromisobutterester wie sub 1. Erhalten: 0.94 g Bromhydrat (Theorie 5.05) mit 39.51 pCt. Brom. Procente der Umsetzung: 18.61.

7. 6.05 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenylelessigsäureäthylester wie sub 1. Erhalten 3.43 g Bromhydrat mit 39.63 pCt. Brom. Procente der Umsetzung: 67.92.

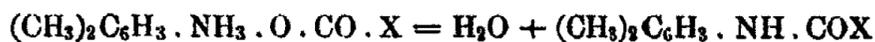
Das Verkettungsproduct, der



krystallisirt aus Ligroin in kleinen farblosen Stäbchen und in warzenförmig geordneten Prismen. Schmp. 90.5°.

Analyse: Ber. Procente: C 76.32, H 7.42.  
Gef. » » 76.22, » 7.32.

8. Für den Process



hat Hr. stud. Liebers mittels einer bei 100° durchgeführten Versuchsreihe (1 Stunde) folgende Werthe ermittelt (Procente der Umsetzung):

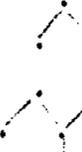
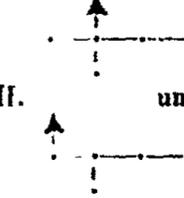
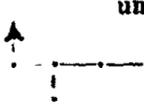
X	Proc.	X	Proc.
H	94.6	—	—
CH <sub>3</sub>	26.2	HO · CH <sub>3</sub>	20.4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.6	HO · CH · CH <sub>3</sub>	11.8
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.9	HO · CH (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	6.1
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.8	HO · CH (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	4.9
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.3	HO · C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.4

Bemerkenswerth erscheint das starke Abfallen der Werthe bei den Fettsäuren, indem hier das Xylidin in noch höherem Grade, als das *o*-Toluidin sich der Kohlenstoff-Stickstoffverkettung widersetzt.

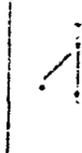
<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2326.

Die folgenden Tabellen enthalten die aus der vorliegenden Abhandlung sowie aus der XIV., XVII. und XVIII. Mittheilung entnommenen Verkettungsgrenzen für Anilin, die drei Toluidine und das *m*-Xylidin.

Aus den bei 100° durchgeführten Versuchsreihen mit I. Brompropion-, II. Bromphenyllessig-, III. Bromisobutter - Säureäthylester wurden folgende Procentwerthe ermittelt:

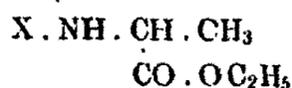
100°					
	N	N	N	N	N
I. 	95	54	94	92	91
II. 	68	43	47	48	68
III.  und 	29	19	62	38	19

Zum Vergleich liegen ferner die bei 120° unter Anwendung grösserer Mengen für Brompropion- (IV), Brombutter- (V), Bromisobutter- (VI) und Bromisovalerian-Säureäthylester (VII) ermittelten Zahlen vor.

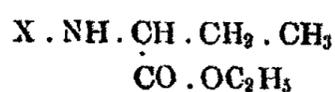
120°					
	N	N	N	N	N
IV	94	97	94	93	96
V	86	84	87	92	89
VI	66	40	81	77	61
VII	23	15	19	38	14

Zahlreiche Controllversuche ergaben, dass, wenn man genügende Sorgfalt auf die Reinigung der gewogenen und titrirten Bromhydrate verwendet, die Schwankungen der Versuchswiederholungen im Maximum  $\pm 2$  Procente betragen.

Hiernach ergibt sich, dass in Bezug auf die Bildung der Propionsäurederivate (I und IV)

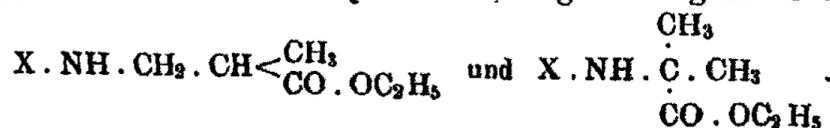


bei 120° der Einfluss von X der gleiche ist, bei 100° aber Ortho-Toluidin den niedrigsten Werth liefert. Die Verkettung zum Buttersäurederivat (V) bei 120°



ergibt gleichfalls einen nahezu gleichen Einfluss von X, höchstens kann man von einer geringen begünstigenden Wirkung der Para-Methylgruppe sprechen.

In Bezug auf die Isobuttersäureverkettung (III und VI) liegen die Verhältnisse insofern complicirter, als hierbei, wie öfters betont wurde, intermolekulare Umlagerungen vorkommen, die im Sinne meiner dynamischen Hypothese als ein »Ausweichen gegenüber der Collision« aufzufassen sind. Wie bedeutend für diese Reactionsgruppe der Einfluss der Temperatur ist, zeigt die folgende Tabelle:

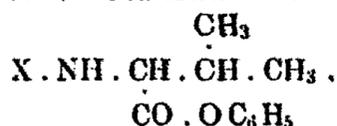


X	100°	120°	130°	180°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29	66	68	88
<i>o.</i> 	19	40	54	—
<i>m.</i> 	62	81	—	—
<i>p.</i> 	38	77	78	—
	19	61	—	—

Der beschleunigende Einfluss der *p*- und der hemmende Einfluss der *o*-Methylgruppe tritt sowohl bei den Toluidinen als auch bei der

Combination (Xylidin) besonders bei 120° deutlich hervor. Die *m*-Methylgruppe ist schon bei 100° als die für obige Gebilde aller-günstigste anzusehen.

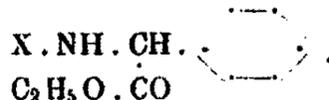
Die Bildung der Isovaleriansäurederivate,



bleibt bei allen Basen hinter sämtlichen Verkettungsfortschritten am meisten zurück, was vollständig mit dem seiner Zeit bei den Malon- und Acetessig-Estern ermittelten Resultaten zusammenfällt. Relativ noch am günstigsten erscheint hier noch das *p*-Toluidin, während die *m*-Methylgruppe einen stark hemmenden Einfluss ausübt, sodass, wie ein besonderer Versuch ergab, *m*-Toluidin bei 100° mit 10 pCt. Umsatz den geringsten Werth aufwies, der erst bei 120° dem Einfluss des *o*-Methyls des *o*-Toluidins und des Xylidins annähernd gleichkommt.

Auf diese Verhältnisse ausführlicher einzugehen, behalte ich mir vor, bis ich das bei anderen Biderivaten des Benzols gewonnene Zahlenmaterial mitgeteilt haben werde.

Es erübrigt noch die Verkettungen des Phenylesterges zu charakterisiren:



Wie die erste der obigen Tabellen zeigt, verschlechtert Phenyl im Vergleich zum Methyl der Propionsäure bei allen Basen. Der Einfluss von X ist für die drei Toluidine der gleiche (43—47 pCt.), ferner übt Phenyl von X aus den gleichen Einfluss aus wie *m*-Xylyl (68 pCt.). Aus dem »Stärkerverhältniss« der Basen allein ist dies kaum zu verstehen. Es wird wohl auch hierbei der »räumliche Factor« der ausschlaggebende sein. Ueber diesen specielle Speculationen anzustellen, erscheint mir aber verfrüht, da wir ja z. Z. leider noch gar nichts über die räumlichen Verhältnisse der Schwingungsbahnen der Benzolderivate wissen. Meine weiteren Studien werden hoffentlich auch hierüber einigen Aufschluss bringen.

Für die werthvolle Hilfe, die mir die Herren Dr. E. Wedekind und Dr. H. Guntrum bei mehreren der in den Abhandlungen XVII bis XIX beschriebenen Versuche geleistet haben, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

## 444. Otto Fischer: Ueber Harmin und Harmalin. (III.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Die früheren Untersuchungen (diese Berichte 18, 400 und 22, 637) über die Alkaloïde des Samens von *Peganum harmala* haben festgestellt, dass Harmalin als Dihydroharmin zu betrachten ist. — Dies wurde nicht nur dadurch bewiesen, dass bei der Oxydation des Harmalins Harmin entsteht (Fritsche), sondern dass auch beide Alkaloïde durch geeignete Reductionsmittel in dasselbe Tetrahydroharmin (Dihydroharmalin) übergehen. Durch Oxydationsmittel wurden dann beide Alkaloïde bis zu einer Base  $C_8H_9N_2$  (Apoharmin) abgebaut.

Die folgende Untersuchung des leider schwerzugänglichen Materials bringt nun den Nachweis, dass sowohl Harmin wie Harmalin, Dihydroharmalin, Apoharmin und Dihydroapoharmin secundäre Basen sind. Für das Dihydroharmalin und Dihydroapoharmin war dies schon früher durch Bildung von Nitrosaminen bewiesen, während es damals nicht gelang, Anhaltspunkte für die secundäre Natur des Harmins, Harmalins, sowie des Apoharmins beizubringen, da die gewöhnlichen Reagentien, wie Essigsäureanhydrid, salpetrige Säure hier versagten. Es wurden daher in den ersten Abhandlungen diese Körper als tertiäre Basen angenommen, was nicht zutreffend ist, da diese Körper durch Methyliren beständige charakteristische Methylverbindungen geben, die sich nun ihrerseits wie tertiäre Basen verhalten.

Von den allgemeinen Eigenschaften des Harmins und Harmalins sei dann noch erwähnt, dass die beiden Alkaloïde optisch inactiv sind. Sie wurden in essigsaurer Lösung untersucht, wobei eine zwei-procentige Harminlösung und eine 0.5-procentige Harmalinlösung verwandt wurden. Da essigsaures Harmalin gelbgefärbt ist, konnte die Lösung nicht stärker gemacht werden. In diesen Concentrationen drehen die Körper nicht.

Molekulargewichtsbestimmungen des Harmins und Harmalins in Phenollösung. Ber. für  $C_{13}H_{12}N_2O$  (Harmin):

Mol.-Gewicht 212.

Gef. » 185, 190, 185; Mittel 187.

Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$  (Harmalin):

Mol.-Gewicht 214.

Gef. » 180.

In Eisessiglösung gab Harmalin etwas höhere Werthe.

Gef. Mol.-Gewicht im Mittel 228.

Ber. » » 214.

### Ueberführung von Harmalin in Harmin durch Oxydation.

Diese Ueberführung wurde zuerst von Fritsche mittelst Salpetersäure bewirkt. Ich habe (diese Berichte 22, 640) das Verfahren ausführlich beschrieben und angegeben, dass die Reaction zuweilen unter heftigem Aufschäumen vor sich geht. Bei diesem heftigen Verlauf der Reaction werden nun leicht Nebenproducte gebildet, wodurch die Reinheit des gebildeten Harmins beeinträchtigt wird. Ich habe daher neuerdings die Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  ausgeführt und gefunden, dass dies zweckmässiger ist. Man löst zu diesem Zweck das Harmalin in stark verdünnter Schwefelsäure und setzt nach und nach etwas mehr, als die berechnete Menge von Permanganatlösung hinzu. Zum Schluss der Operation wird gelinde erwärmt. Nun wird alkalisch gemacht und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit Holzgeist gut ausgekocht. Bei kleineren Proben kann man das Harmin mit Aether extrahiren, worin dasselbe allerdings schwerlöslich ist. Man erkennt dann das Product, nachdem man es in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt hat, an den charakteristischen feinen Nadeln, sowie an der violettblauen Fluorescenz der schwach angesäuerten, alkoholischen Lösung.

Methylharmin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}$ . Wie früher erwähnt (diese Berichte 18, 402) bildet sich aus Harmin und Jodmethyl ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct. Dasselbe ist das jodwasserstoffsäure Salz des Methylharmins. Das Salz wurde in heisser wässriger Lösung mit Kalilauge behandelt. Nach dem Erkalten scheiden sich schwach gelbgefärbte Nadeln ab, welche man wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und sehr schwerlöslich in Aether. Die im reinen Zustande nahezu farblose Substanz schmilzt bei  $209^\circ$ , sie zieht stark Kohlensäure an. Zur Analyse wurde sie aus Benzol krystallisirt und bei  $110^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 74.3, H 6.2, N 12.40.

Gef. » » 73.5, » 6.5, » 12.34.

Charakteristisch ist die gelblichgrüne Fluorescenz der verdünnten alkoholischen Lösung. Ebenso zeigt die gelbe Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure schöne grüne Fluorescenz. Diese gelbe Lösung in Schwefelsäure wird beim Erhitzen zuerst roth, dann violett.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platinsalz bildet einen fleischfarbenen, in Wasser sehr schwerlöslichen Niederschlag, der im Vacuum getrocknet 21.65 pCt. Pt gab, während sich für  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  21.66 pCt. Pt berechnen.

Durch Oxydation liefert das Methylharmin die später beschriebene Methylharminsäure.

**Dimethylharmin.** Methylharmin, mit Jodmethyl in Holzgeistlösung einige Zeit unter Druck erhitzt, scheidet eine farblose krystallinische Verbindung ab, welche durch Addition von  $\text{JCH}_3$  entstanden ist. Aus heissem Wasser krystallisirt dieses Jodmethylat in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt stark grün, beim Erwärmen Jod abscheidend.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .

Procente: J 34.4.

Gef. » » 34.0 (bei  $100^\circ$  getrocknet).

Die Verbindung ist als echtes Ammoniumsalz gegen Kalilauge sehr beständig, wird dagegen durch Silbersalze umgewandelt. Kocht man die heisse wässrige Lösung mit Silbernitrat und filtrirt vom  $\text{AgJ}$  ab, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in schönen weissen Nadeln aus, deren wässrige Lösung schön himmelblau fluorescirt.

Die bei  $130-140^\circ$  getrocknete Substanz ergab:

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4)$ .

Procente: C 59.5, H 6.16.

Gef. » » 59.4, » 5.60.

Platinsalz und Goldsalz sind in kaltem Wasser schwerlösliche, gut krystallisirende, gelbe Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Procente: Pt 21.85.

Gef. » » 21.99 (bei  $100^\circ$  getrocknet).

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Procente: Au 33.93.

Gef. » » 33.97.

Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Verbindung nur wenig flüchtige Producte, welche, dem Geruch gemäss, hauptsächlich Ammoniak und methylyrte Amine sind; eine glatte Spaltung konnte nicht erreicht werden.

**Acetylharmalin.** Während bisher alle Versuche, das Harmin zu acetyliren, gescheitert sind, gelang es neuerdings, das Harmalin in eine Acetylverbindung überzuführen, jedoch ist bei der Zersetzlichkeit der Substanz Vorsicht bei der Darstellung nöthig, da man sonst leicht nur rothgefärbte harzige Körper gewinnt. 2 g feingepulvertes Harmalin wurden mit 12 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat versetzt und die Masse durch Schütteln in Lösung gebracht. Zuletzt wurde noch einige Minuten auf  $60^\circ$  erwärmt, wobei sich zuweilen die Acetylverbindung schon in der Hitze abschied. Man lässt nun wenige Stunden stehen und giesst in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag aus und krystallisirt denselben aus

wenig heissem Alkohol um, worin er sich in der Hitze leicht auflöst. Es werden so schöne farblose Nadelchen vom Schmp. 204—205° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 70.30, H 6.2, N 10.9.

Gef. » » 70.39, » 7.3, » 10.8.

Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Säuren. Die alkoholische Lösung derselben giebt z. B. mit Salzsäure eine anfangs gelbe Lösung, die sich rasch braunroth färbt und beim Erhitzen grün wird. Diese grüne Lösung wird durch starkes Verdünnen mit Wasser schwach blau. In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit orangerother Farbe, beim Kochen tritt Entfärbung ein.

Methylharmalin. Die Berichte 18, 405 beschriebene Verbindung aus Harmalin und Jodmethyl wurde in heissem Wasser gelöst und mit Barythydrat einige Zeit gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein Theil des Methylharmalins in gelblichen Flocken ab, der Rest wurde durch mehrmaliges Ausäthern der alkalischen Lösung gewonnen. Die Verbindung ist empfindlich gegen Licht und färbt sich besonders im unreinen Zustand leicht dunkel. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether wurde sie in nahezu farblosen Kryställchen gewonnen, welche bei 162° unter theilweiser Zersetzung schmolzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Holzgeist, etwas schwerer in Aether oder Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Die Salze der Base sind wie die des Harmalins gelb gefärbt. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab folgende Daten:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 73.6, H 7.0, N 12.28.

Gef. » » 73.1, » 6.9, » 12.70.

Die Verbindung ist sehr beständig gegen Kalilauge und wird auch beim Schmelzen mit Aetzkali nur wenig verändert. Es tritt dabei neben Ammoniak und Methylamingeruch zuletzt auch ein an die Pyridinbasen erinnernder Körper auf, jedoch war keine genauere Untersuchung möglich. Das Methylharmalin addirt, einige Stunden unter Druck mit Jodmethyl in Holzgeistlösung behandelt, nochmals  $CH_3J$ . Die entstehende Jodverbindung hinterbleibt nach Abdunsten des Lösungsmittels als dunkelgefärbte krystallinische Masse, welche durch Auswaschen mit Aether-Alkohol gereinigt wurde.

Dihydroharmalin (Tetrahydroharmin). Diese schon früher beschriebene Verbindung (diese Berichte 22, 638) wurde damals mittels Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Auch nach dem Verfahren von Bamberger wurde nur Dihydroharmalin gewonnen. Da aber diese letztere Methode rascher zum Ziel führt, so sei der Process kurz geschildert. 7 g Harmalin wurden in 80 g Amylalkohol

gelöst und die siedendheisse Lösung auf 8 g in Scheiben geschnittenes Natrium fliessen gelassen. Nach etwa 30 Minuten langem Kochen war das Natrium aufgelöst. Der Amylalkohol wurde nun mit Wasserdampf verjagt und die zurückbleibenden Klumpen des Hydroproductes aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde wie früher bei  $199^{\circ}$  beobachtet.

Das Dihydroharmalin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure zunächst grünlichgelb, beim Erhitzen schmutziggelblich. Die kochende salzsaure Lösung desselben färbt einen Fichtenspahn schön grün.

Acetylhydroharmalin. Man löst das Hydroproduct in der 10–12-fachen Menge Essigsäureanhydrid und erwärmt gelinde. Beim Abkühlen erstarrt alsbald die Masse zu einem Brei von farblosen Nadeln. Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in Benzol leichter löslich und wird am zweckmässigsten aus Alkohol, dem man etwas Benzol zusetzt, umkrystallisirt. Schmp.  $239^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure intensiv grün.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 69.76, H 7.0, N 10.85.

Gef. » » 70.10, » 7.3, » 10.80.

Das Benzoylhydroharmalin, nach Schotten-Baumann gewonnen, krystallisirt aus Holzgeist in farblosen warzenförmigen Krystallen oder auch in Krusten vom Schmp.  $158$ – $159^{\circ}$ . Es färbt sich, ähnlich wie die Acetylverbindung, mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure grün.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_2O \cdot COC_6H_5 = C_{20}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: N 8.7.

Gef. » » 8.9.

Es wurden auch mannigfache Versuche angestellt, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Harmalin resp. Dihydroharmalin weiter zu reduciren, welche indess nicht zu entscheidenden Ergebnissen führten. Bemerket sei nur, dass beim Erhitzen der Basen mit rauchendem Jodwasserstoff und Phosphor bei  $280$ – $300^{\circ}$  aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit Wasserdampf geringe Mengen eines sehr unangenehm schierlingsartig riechenden Körpers abtreibt.

Harminsäure. Diese Säure entsteht, wie früher beschrieben, durch Oxydation des Harmins und Harmalins mittels Chromsäure. Am besten nimmt man dabei Eisessig als Lösungsmittel. Man muss jedoch anfangs das Oxydationsmittel nur sehr langsam zusetzen, da sich sonst schwerlösliches Chromat abscheidet, welches heftiges Stossen der Masse zur Folge hat. Es ist ferner zweckmässig, die gegen Schluss der Operation sich noch in der Hitze abscheidende Säure

abzusaugen und das Filtrat weiter zu oxydiren. Wenn die Säure stärker gefärbt ausfällt, so löst man sie in wenig alkoholischem Ammoniak und entfärbt diese Lösung mit Thierkohle. Das farblose Filtrat scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure in der Hitze die Säure vollkommen weiss ab. Die Harminsäure entsteht nach dem gleichen Verfahren auch aus Harmol, sowie aus den von Fritsche beschriebenen Substitutionsproducten des Harmins — dem mittels chloresäurem Kalium und Salzsäure daraus erhaltenen Dichlorharmin und dem mittels Salpetersäure gewonnenen Nitroharmin. Bei der Oxydation dieser Substitutionsproducte wurden aus 1 g Nitroharmin 0.4 g, aus 1 g Dichlorharmin nur 0.2 g Harminsäure gewonnen. Ebenso entsteht Harminsäure bei energischer Oxydation des Harmins resp. Nitroharmins mit starker Salpetersäure (2 Th. conc. Salpetersäure und 1 Th. Wasser). Man kocht solange, bis die Entwicklung von Stickoxydgasen aufgehört hat, verjagt den Rest der Salpetersäure durch Einleiten von Wasserdampf, löst den Rückstand in verdünntem Ammoniak und fällt die Harminsäure mit heisser Salzsäure aus. Aus 3 g Harmin wurde in dieser Weise 1 g Harminsäure gewonnen. In der Harminsäure sind die basischen Eigenschaften des Harmins fast ganz verschwunden, obschon die Substanz noch beide Stickstoffatome besitzt. Von den beiden Carboxylgruppen ist die eine durch den basischen Rest des Moleküls neutralisirt, wovon man sich leicht bei der Titration der Säure mittels Normalkalilauge überzeugen kann. Es tritt dabei neutrale Reaction ein, nachdem genau 1 Mol. Kalilauge zugesetzt ist. Dagegen zeigt die Harminsäure Resorcin gegenüber das Verhalten der Phtalsäure. Beim gelinden Erwärmen damit unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine grüngelbe Masse, deren ammoniakalische oder alkalische Lösung eine dem Fluoresceïn analoge, stark grüngelbe Fluorescenz zeigt. Zu erwähnen ist ferner, dass die Harminsäure, deren verdünnte Lösungen ohne Fluorescenz sind, in concentrirter Schwefelsäure schön blauviolett fluorescirt, sodass also in letzterer Lösung wieder die Fluorescenz der Harminsäure zum Vorschein kommt.

**Methylharminsäure.** Diese neue Säure kann nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen werden, entweder durch Oxydation des Methylharmins oder durch Methyliren der Harminsäure.

1 Th. Methylharmin wurde in wenig Eisessig gelöst und nach und nach mit 4 Th. Chromsäure, welche in verdünnter Essigsäure gelöst waren, versetzt. Das anfangs sich abscheidende braune Chromat geht beim Kochen alsbald wieder in Lösung. Nach etwa 15 Minuten langem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein Theil der Methylharminsäure sich in schwach röthlichbraunen, kurzen Prismen abschied, während der Rest durch Verjagen der Essigsäure gewonnen wurde. Zur Reinigung wurde das Rohproduct in verdünnter

ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und die heisse Lösung mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure im geringen Ueberschuss versetzt. Dabei schieden sich farblose kurze Prismen der Säure ab, deren Menge sich beim Abkühlen noch etwas vermehrte. Die Methylharminsäure ist in siedendem Wasser nicht unbeträchtlich löslich, weniger in absolutem Alkohol oder Aether. Die verdünnte, alkoholisch-ammoniakalische Lösung fluorescirt blau. Von starken Säuren, auch von Eisessig, wird sie leicht gelöst, ist also stärker basisch, als die Harminsäure. Beim Erhitzen färbt sie sich von 260° an braun; bei 280° wird sie schwarz.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}N_2O_4$ .

Procente: C 56.4, H 4.27, N 11.96.

Gef. » » 55.8, » 4.30, » 11.99<sup>1)</sup>.

Methylharminsäure aus Harminsäure. Wenn man Harminsäure in Holzgeist mittels Kalilauge in Lösung bringt und mit Jodmethyl bei 100° unter Druck behandelt, so wird, einerlei ob man ein oder zwei Mol. Kalilauge resp. Jodmethyl anwendet, nicht der Methyläther der Harminsäure, sondern Methylharminsäure gebildet, analog wie ja bekanntlich Amidobenzoësäuren, Amidoessigsäure etc. ebenfalls leicht am Stickstoff methylirt werden. Die Isolirung der Methylharminsäure geschah in derselben Weise, wie oben erwähnt. Das Product wird dabei sehr schön rein gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.96.

Gef. » » 12.00.

Aethylharminsäure. Dieselbe wurde in analoger Weise wie die Methylsäure gewonnen, indem man 1 Th. Harminsäure, 20 Th. Alkohol und 1 Mol. Kalilauge zuerst durch Erwärmen in Lösung brachte und nun unter Zusatz von 1 Mol.  $JC_2H_5$  einige Stunden auf 100° erhitze.

Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibende Rückstand wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure die Aethylharminsäure gefällt. Sie bildet farblose, feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Wie die Methylharminsäure löst sie sich in starken Säuren, z. B. leicht in conc. Salzsäure. Beim Erhitzen wird sie bei 280° schwarz.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_7N_2O_4(C_2H_5)$ .

Procente: N 11.3.

Gef. » » 11.7.

Apoharmin. Diese durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure aus Harminsäure entstehende Base war bezüglich ihrer Dampfdichte schon früher untersucht worden (diese Berichte 18, 404). Da jedoch, in Folge geringer Zersetzung der Substanz beim Siedepunkt, die

<sup>1)</sup> Bei 110° getrocknet.

Dichte etwas zu niedrig ausgefallen war, so habe ich neuerdings die Molekulargröße nach der Gefrierpunktmethode in Phenol bestimmt, wobei im Mittel  $M = 129$  gefunden wurde, während sich für  $C_8H_8N_2$   $M = 132$  berechnet.

Von den Salzen wurde noch das Pikrat in schönen, gelben, meist concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp.  $247^\circ$  gewonnen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 46.54, H 3.05.

Gef. » » 46.90, » 3.70.

Charakteristisch ist auch das in gelben Nadeln sich abscheidende Chromat, welches, an die Luft gebracht, sich braun färbt. Es ist sehr beständig und wurde durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig nicht weiter verändert.

Einwirkung von Salpetersäure. 2 g Base wurden mit 15 g concentrirter Salpetersäure etwa 10 Minuten lang gekocht. Die anfangs rothe Lösung wird nach und nach heller. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nichts aus. Neutralisirt man aber vorsichtig mit Ammoniak, so fällt ein schwach gelb gefärbter, körnig-krystallinischer Niederschlag aus, der sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien leicht auflöst. Aus Holzgeist, worin der Körper ziemlich schwer löslich ist, scheidet er sich in farblosen Nadeln ab, welche beim Erhitzen sich gegen  $240^\circ$  dunkel färben und gegen  $270^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7(NO_2)N_2$ .

Procente: C 54.23, H 3.95, N 23.72.

Gef. » » 53.80, » 4.20, » 23.76.

Nach dem Befund der Analyse wäre die Substanz ein Nitrokörper. Es ist jedoch nicht sicher, ob die Nitrogruppe am Kohlenstoff oder am Stickstoff sich befindet. Die Löslichkeit in Alkalien (mit gelber Farbe) spricht gegen einen gewöhnlichen Nitrokörper.

Methylapoharmin. Die Base  $C_8H_8N_2$  wird durch Erwärmen mit Jodmethyl in Holzgeistlösung sehr leicht in das jodwasserstoffsaure Salz des Methylapoharmins übergeführt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, welche bei  $100^\circ$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_2J$ .

Procente: J 46.3.

Gef. » » 46.1.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Jodids mit Kalilauge und kühlt ab, so werden feine Nadeln abgeschieden, die man über Glaswolle absaugt. Aus Benzol, unter Zusatz von etwas Ligroin, wurden Nadeln vom Schmelzpunkte  $77-78^\circ$  erhalten, deren

Lösungen in Benol oder Aether schön bläulich fluoresciren, während die Lösungen des Apoharmins, dessen Schmelzpunkt früher bei 183°, neuerdings etwas höher bei 186° gefunden wurde, nur sehr schwach bläulich fluoresciren.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2$ .

Procente: N 19.17.

Gef. » » 19.50.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in gelben Prismen, welche sich beim Erhitzen von 240° an dunkel färben und gegen 260° sich vollständig zersetzen:

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 27.70.

Gef. » » 27.84.

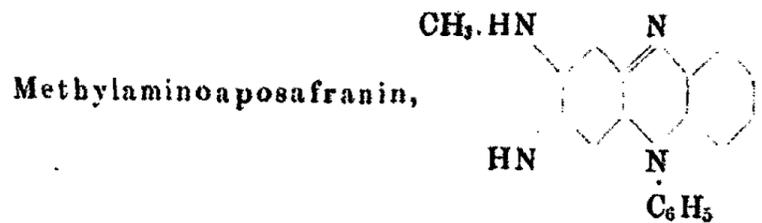
Zum Schluss sei noch bemerkt, dass sehr energische Oxydation des Apoharmins in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Oxalsäure und Ammoniak lieferte. Auch das aus Harmin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure bei 140° (besser bei 150–160°) entstehende Harmol (diese Ber. 18, 402) lieferte bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in verdünnter Schwefelsäure, neben geringen Mengen complicirterer Substanzen, beträchtliche Quantitäten von Oxalsäure und Ammoniak. Die Oxalsäure wurde durch das Bleisalz isolirt. Indem ich mir vorbehalte, später auf die aus den experimentellen Daten zu ziehenden Folgerungen näher zurückzukommen, will ich nicht unterlassen den HHrn. Assistenten Dr. G. Fischer, Dr. Albert und Dr. W. Reess meinen Dank für die Unterstützung bei vorliegender Untersuchung auszudrücken.

445. O. Fischer und C. Giesen: Ueber die Einwirkung von Basen auf Aposafarin.

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

(Eingegangen am 25. October.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp über Indulin und Fluorindibildungen aus Aposafarin (diese Berichte 29, 361) haben wir die Einwirkung von Methylamin, *p*-Anisidin, Aethylendiamin, *o*-Amidophenol und *o*-Naphtylendiamin auf das genannte Farbderivat studirt. Die Monamine bilden dabei Induline, die Diamine auch Fluorindine.



4 g salzsaures Aposafranin, 2 g salzsaures Methylamin sowie 10 ccm 33-procentige Methylaminlösung wurden, mit 40—50 g Alkohol gemischt, 5—6 Stunden im Rohr bei 100° digerirt. Die fuchsinrothe Lösung des Safranins war nun orangefarben geworden, während in dieser Lösung ein schwerlöslicher, offenbar complexer Körper abgeschieden war. Die von letzterem abfiltrirte Lösung wurde angesäuert und, um den Alkohol zu vertreiben, eingedampft. Man kochte den Rückstand mit heissem Wasser aus, filtrirte von Harz und schwerlöslichen Farbstoffen ab und salzte mit Kochsalz oder besser mit Bromkalium aus. Das Bromid des Indulins krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in prächtigen braunen Nadelchen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_4 \cdot HBr$ .

Procente: Br 21.0, N 14.7.

Gef. (bei 100° getrocknet) » » 21.3, » 15.0.

Die Lösung des Salzes, wie überhaupt der einfachsauren Salze ist orangeroth; diese Lösungen werden durch concentrirte Salzsäure fuchsinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper ebenfalls roth. Die Lösungen der Base sind gelb und werden durch Zusatz von Essigsäure nur wenig geändert.

Die Salze sind in Wasser meist leichtlöslich, ihre alkoholische Lösung fluorescirt schwach nach braun; diese Lösung ändert sich nicht durch Essigsäure, während sie durch Zusatz von Mineralsäuren roth wird, unter Verschwinden der Fluorescenz. Schwer löslich ist das Jodid, welches als brauner Niederschlag erhalten wird, wenn man die wässrige Lösung der anderen Salze mit Jodkaliumlösung versetzt.

Einwirkung von *p*-Anisidin auf Aposafranin. Je 5 g salzsaures Aposafranin, *p*-Anisidin und salzsaures *p*-Anisidin wurden, mit 100 g Alkohol gemischt, längere Zeit im Sieden erhalten. Die rothe Farbe der Lösung geht allmählich in braunroth über. Beim Einengen schieden sich gelbgrüne nadelförmige Kryställchen des salzsauren Salzes ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure violett; diese Farbe wird beim Verdünnen roth. Concentrirte Salzsäure löst ebenfalls violett.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{20}N_4O \cdot HCl$ .

Procente: C 70.0, H 4.90, N 13.06, Cl 8.25.

Gef. » » 69.6, » 5.26, » 13.00, » 8.00.

Die Base, *p*-Anisidinoaposafranin, wurde aus der alkoholischen Lösung des Salzes durch Natronlauge in der Hitze abgeschieden (eventuell Verdünnen mit Wasser).

Sie wurde aus siedendem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, in grünen, beim Reiben elektrisch werdenden Kryställchen gewonnen. Ihre Lösungen sind braun gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{25}H_{20}N_4O$ .

Procente: N 14.28.

Gef. » » 14.24.

Aethylendiamin und Aposafranin. Bei der Einwirkung dieser Körper entstehen zwei verschiedene Substanzen, wovon die eine die Reaction der Induline zeigt, während die andere zu der Klasse der Fluorindine zu rechnen sein dürfte und durch Oxydation aus ersterer entsteht.

Je 5 g salzsaures Aposafranin, Aethylendiamin und salzsaures Aethylendiamin wurden mit 80 g Alkohol während 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die anfangs rothe Lösung orange-farben wird und eine Probe der Lösung, mit concentrirter Salzsäure versetzt, violett erscheint. Dann wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Wasser gefällt, wobei ein braunes Pulver erhalten wurde. Dasselbe wurde nach dem Auswaschen mit Wasser in heissem Alkohol gelöst und aus der orangerothen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in spiessigen Krystallen mit bläulichgrünem Reflex gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{16}N_4$ .

Procente: C 76.60, H 5.54, N 18.00.

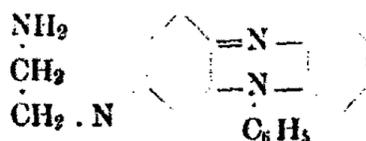
Gef. » » 76.43, » 5.73, » 17.84.

Die Werthe für  $C_{20}H_{16}N_4$  liegen den gefundenen Zahlen ebenfalls nahe.

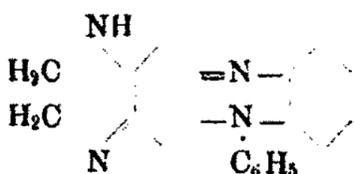
Die Base löst sich orangeroth ohne Fluorescenz, Essigsäure färbt diese Lösungen braun, verdünnte Mineralsäuren violett ohne Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure blaue Lösung, beim Verdünnen roth werdend.

Das einfachsaure salzsaure Salz löst sich in heissem Wasser sowie in Alkohol gelbstichig roth und zeigt starkes Färbvermögen. Die Base schmilzt nicht unzersetzt, sondern geht theilweise in den fluorescirenden Körper über. Letzterer Vorgang findet sehr leicht durch Oxydationsmittel statt, im geringen Maassstabe schon durch anhaltendes Kochen in alkoholischer Lösung, rasch durch Quecksilberoxyd

in Nitrobenzollösung. Es dürfte demnach das erste Reactionsproduct wohl die Constitution



besitzen. Jedoch könnte auch



vorliegen.

Der Uebergang in den fluorindinartigen Körper findet jedoch am bequemsten statt, wenn man von vornherein das Reactionsgemisch von Aposafrafin und Aethylendiamin höher erhitzt (150—160° während einiger Stunden). Die Masse ist nun braun geworden, man fällt heiss mit verdünnter Kalilösung, wäscht das grünlich schimmernde Product mit Wasser, trocknet und krystallisirt aus Nitrobenzol um. Man erhält in dieser Weise ein in der Lösung lebhaft flimmerndes, grün glänzendes, krystallinisches Product, welches sich zu einem braun gelben Pulver zerreiben lässt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich blau. In heissem Eisessig ist die Farbe weinroth. Wie alle Fluorindine löst sich die Base sehr schwer in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln; die gelben Lösungen in Benzol, Xylol etc. zeigen eine schöne grüngelbe Fluorescenz. Die alkoholische Lösung der Base wird auf Zusatz von wenig Mineralsäure zunächst roth, bei reichlicherem Säurezusatz durch violett in blau übergehend. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch. Beim Erhitzen sublimirt die Substanz theilweise als ein bräunlichgelber Rauch.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ .

Procente: C 76.9, H 5.1, N 17.95.

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ :     »     » 77.4,   » 4.5,   » 18.00.

Gef.     »     » 76.6,   » 5.0,   » 17.70.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, sodass die Analyse keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln giebt. Jedenfalls enthält sie eine secundäre Aminogruppe, da sie beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung liefert, welche aus der allmählich heller werdenden Lösung mit heissem Wasser als ein bräunlicher, sehr schwerlöslicher Niederschlag gefällt wird. Man kochte denselben zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknete bei 140°.

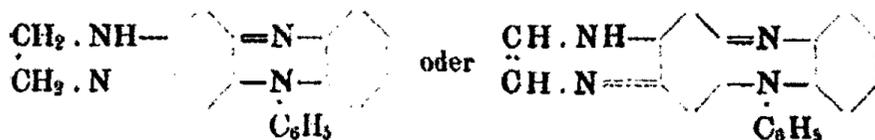
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{18}N_4O$ .

Procento: C 74.5, H 5.08.

Ber. für  $C_{22}H_{18}N_4O$ : \* \* 75.0, \* 4.50.

Gef. \* \* 74.7, \* 5.00.

Zieht man den analogen Verlauf der Reaction zwischen Aposafranin und Aethylendiamin einerseits und *o*-Phenylendiamin andererseits in Betracht, so muss man zur Ueberzeugung gelangen, dass dem fluorindinartigen Körper aus Aethylendiamin entweder die Constitutionsformel



zukommt.

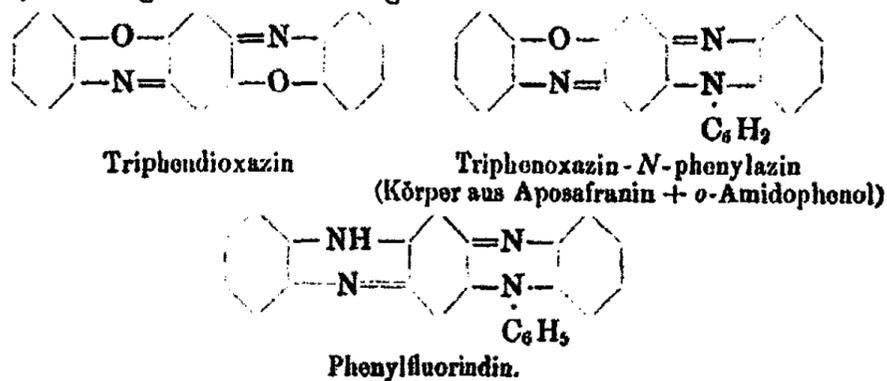
*o*-Amidophenol und Aposafranin. Gleiche Moleküle salzsaures Aposafranin, salzsaures *o*-Amidophenol und *o*-Amidophenol wurden in alkoholischer Lösung etwa 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die fuchsinrothe Lösung des Safranins allmählich in dunkelblau übergeht. Die kochende Lösung wurde nun mit alkoholischem Ammoniak versetzt, die braune Base abfiltrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde sie aus siedendem Benzoesäureäthylester, in welchem sie mit rother Farbe löslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet braunrothe Nadelchen, die sich sehr schwer in Alkohol mit kirschrother, in Benzol und Toluol mit gelbrother Farbe lösen. Diese Lösungen fluoresciren blutroth. Die blauen Lösungen der Salze fluoresciren roth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz tiefblau.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}N_3O$ .

Procento: C 79.77, H 4.15, N 11.64.

Gef. \* \* 79.20, \* 4.38, \* 11.65.

Bei der Einwirkung von *o*-Amidophenol auf Aposafranin treten also Ammoniak und 2 Wasserstoff aus, man dürfte es also hier mit einem Product zu thun haben, welches gleichzeitig Oxazin und Azin ist und in der Mitte steht zwischen Triphendioxazin und Phenylfluorindin, wie folgende Formeln zeigen:



Auch bei der Einwirkung von salzsaurem *o*-Naphtylendiamin auf Aposafrafin in alkoholischer Lösung entsteht ein fluorindinartiger Körper. Derselbe ist sehr schwer löslich; die alkoholische Lösung ist roth mit blutrother Fluorescenz, beim Ansäuern wird die rothe Lösung blau und die Fluorescenz grünlich.

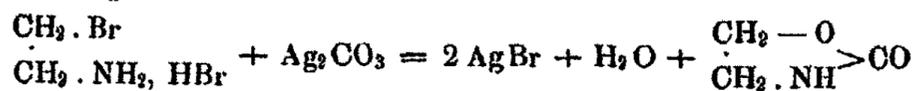
446. S. Gabriel und G. Eschenbach: Notizen über Bromäthylamin und Vinylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Oktober.)

1. Bromäthylbromhydrat und Natriumbicarbonat.

Wie S. Gabriel<sup>1)</sup> gezeigt hat, wird das genannte Bromhydrat durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Silbercarbonat nach der Gleichung



in das innere Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure  $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  verwandelt.

Da wir für später zu beschreibende Versuche grössere Mengen dieses Anhydrids brauchten und dabei die Anwendung des Silbercarbonates umgehen wollten, haben wir versucht, ob sich ein billigeres Carbonat mit Vortheil statt des Silbersalzes verwenden lässt.

In der That kann, wie aus Folgendem ersichtlich, für den vorliegenden Zweck bequem Natriumbicarbonat benutzt werden.

Man löst 14 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 150 ccm Wasser auf, fügt etwa 15 g gepulvertes Natriumbicarbonat hinzu und erwärmt das Ganze unter Umrühren auf dem Wasserbade auf 40–60°; dabei entweicht beständig Kohlensäure. Vinylamin, das ja bekanntlich beim Erwärmen von Bromäthylaminbromhydratlösung mit fixem Alkali schon bei 45–48° entsteht<sup>2)</sup>, ist in der Flüssigkeit selbst nach 10 Minuten andauerndem Erwärmen auf 40–60° in einer angesäuerten Probe durch Zusatz von Jodwismuthkalium nicht nachzuweisen.

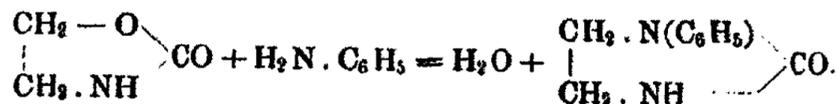
Man dampft nun die Flüssigkeit auf dem Wasserbade völlig ein und zieht die hinterbliebene Salzkruste mit siedendem Alkohol aus. Beim Verdunsten desselben verbleibt ein Gemisch von Bromkalium und Syrup, das nochmals mit Alkohol ausgezogen wird. Dieser Auszug liefert nach dem Verjagen des Alkohols nur noch wenig Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 568.

<sup>2)</sup> S. Gabriel, ebenda 21, 2665.

kalium und eine grössere Menge Syrup, der nach völligem Eintrocknen zu einer faserigen Krystallmasse (ca. 5 g) erstarrt und durch Anreiben mit Alkohol reines Oxäthylcarbaminsäureanhydrid ergibt. Die Ausbeute ist etwa ebenso gross wie bei Anwendung von Silbercarbonat.

Kocht man das Anhydrid mit Anilin  $\frac{1}{2}$  Stunden lang, verjagt dann den Ueberschuss der Base mit Wasserdampf und lässt den Kolbeninhalt, aus dem die Base abgeblasen ist, erkalten, so scheiden sich Blättchen ab; sie bestehen nach Aussehen und Schmp. (157—158° statt 160—161°) aus Aethylenphenylharnstoff<sup>1)</sup>: somit hat das Anilin im Sinne folgender Gleichung gewirkt:



Wäre bei der Reaction die Gruppe NH durch  $\text{N}\text{C}_6\text{H}_5$  ersetzt worden, also  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$ <sup>2)</sup> entstanden, so hätte das Product viel niedriger, nämlich bei 124° schmelzen müssen.

## 2. Bromäthylaminbromhydrat und Essigsäureanhydrid.

Daas sich beim Kochen der in der Ueberschrift genannten Substanzen unter Zusatz von Natriumacetat Methyloxazolin,  $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ,

bildet, ist bereits vor einigen Jahren<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Allein die Mengen dieser Base waren so gering, dass man sich damit begnügen musste, sie als Pikrat zu isoliren, dessen Menge nur 0.2 g aus 1 g Bromhydrat, also etwa 14 pCt. der Theorie betrug. Durch eine geringe Abänderung des Verfahrens ist es uns gelungen, die Ausbeute wesentlich zu steigern und die Base im freien Zustande zu gewinnen.

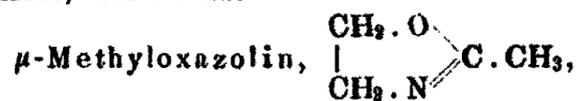
Man kocht 6 g Bromäthylaminbromhydrat mit 18 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang in einem Kolben, welcher mit eingeschlifffenem, am oberen Ende abwärts gerichtetem Kühlrohr versehen ist. Während dieser Zeit entweicht beständig Bromwasserstoff. Alsdann wird das Anhydrid im Vacuum bei 60° abdestillirt, der syrupöse Rückstand mit Wasser verdünnt, unter Kühlung schnell mit Alkalilauge über-

<sup>1)</sup> H. E. Newman, diese Berichte 24, 2192; S. Gabriel u. R. Stelzner, ebenda 28, 2938.

<sup>2)</sup> Nemirowsky, Journ. f. prakt. Chem. 31, 173 (diese Berichte 18, Ref. 217); P. Otto, ebenda 44, 15 (diese Berichte 25, Ref. 9).

<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 22, 2221; S. Gabriel u. Th. Heymann, ebenda 23, 2502.

sättigt und — am besten aus einer Kupferblase — destilliert. Nur die ersten 4 ccm Destillat werden gesammelt und unter Kühlung mit festem Kali versetzt; dabei hebt sich ein dünnflüssiges Oel (ca. 1 g) an die Oberfläche, welches aus



besteht. Auf diese Weise wurden im Ganzen 30 g Bromäthylaminsalz verarbeitet. Nach 24-stündiger resp. 48-stündiger Berührung mit Kali siedete das Oel zwischen 106—110° resp. 107—111°, war aber, wie die Analysen I und II erkennen lassen, noch nicht völlig trocken; erst als es, nach dem Trocknen mit Natrium, über Natrium destilliert wurde, gab die Analyse (III) schärfere Zahlen und ging die Base innerhalb eines Grades: 109.5—110.5° (Faden ganz in Dampf) bei 757.5 mm über.

Analyse: Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO.	Gefunden		
	I	II	III
C 56.5	56.0	55.9	56.3
H 8.2	8.8	8.9	8.7
N 16.5	15.7	16.0	—

Die Base ist farblos, dünnflüssig, mit Wasser mischbar, dem es alkalische Reaction ertheilt, riecht süßlich pyridinartig und zwar täuschend ähnlich der analogen Schwefelverbindung, dem Methylthiazolin<sup>1)</sup>, welches bei 144.5—145°, also etwa 35° höher siedet. Die Siedepunktsdifferenz ist mithin fast genau so gross wie zwischen  $\mu$ -Phenyloxazolin (242—243°) und  $\mu$ -Phenylthiazolin (275—277°).

Versetzt man eine wässrige Lösung des Methyloxazolins, welche unter Kühlung mit Salzsäure schwach übersättigt ist, mit Natriumpikratlösung, so scheidet sich in laugen gelben Nadeln das Pikrat, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, ab, welches nur wenig höher als früher<sup>2)</sup> beobachtet (157—159°), nämlich bei 159—160°, schmilzt.

Eine Lösung von 0.2 g Base in wenig Wasser blieb nach Zusatz von 2 ccm verdünnter Salzsäure und 5 ccm 10-procentiger alkoholischer Chlorplatinlösung völlig klar; als man nun aber absoluten Alkohol bis zur Trübung zusetzte, schied sich bald ein orangegelbes Pulver aus, das aus flachen Stäbchen bestand. Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser, zersetzte sich bei 192° und war das erwartete Chloroplatinat, (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:

Analyse: Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .	
	Procente: Pt 33.5.
Gef. »	» 33.7.

Das Salz war zur Analyse erst im Vacuum, dann bei 105° getrocknet worden.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 24, 1118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2221, Note.

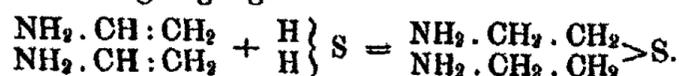
Das Chloraurat,  $C_4H_7NO \cdot HAuCl_4$ , ist schwer löslich in Wasser, bildet quadratische citronengelbe Täfelchen und schmilzt bei  $184-185^\circ$ . Nach dem Trocknen im Vacuum lieferte es beim Verglühen:

46.3 pCt. Au, ber. 46.2 pCt. Au f.  $C_4H_7NOAuCl_4$ .

### 3. Vinylamin und Schwefelwasserstoff.

Die beiden Körper wirken unter lebhafter freiwilliger Erhitzung auf einander ein. Man kühlt deshalb, während der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, die Base durch Einstellen in ein Gefäß mit Eiswasser ab, wobei sie ihre Dünnsflüssigkeit einbüsst und in einen trüben Syrup übergeht. Dieser löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction. Die Lösung giebt mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat in feinen gelben Nadeln, welche im Hinblick auf ihren Schwefelgehalt (5.7 pCt., berechnet 5.5 pCt. S für  $[NH_2C_2H_4]_3S$ ,  $2C_6H_3N_3O_7$ ) und auf ihren Schmp.  $210^\circ$  (statt  $212^\circ$ ) als Pikrat des Thioäthylamins<sup>1)</sup> anzusprechen sind.

Demnach hat sich Schwefelwasserstoff an Vinylamin im Sinne folgender Gleichung angelagert:



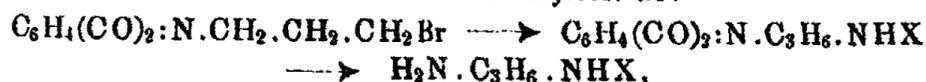
Es scheint, dass durch Anlagerung von Wasser an Vinylamin die entsprechende Sauerstoffverbindung entstehen kann (vergl. diese Ber. 21, 1053).

#### 447. Martin Fränkel: Ueber Trimethylen-*p*-tolylidiamin und $\gamma$ -Jodpropylamin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. October.)

Zu den aromatisch-monosubstituirten Derivaten des Trimethylen-diamins,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHX$ , führen zwei Wege: entweder setzt man  $\gamma$ -Brompropylphthalimid mit aromatischen Aminen um und spaltet aus dem entstandenen Product den Phthalylrest ab:



oder man unterwirft *N*-alphylierte Pyrazole der Reduction:



<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 24, 1114.

Nach ersterem Verfahren hat A. Goldenring<sup>1)</sup> das Trimethyleuphenyldiamin, nach letzterem Verfahren L. Balbiano<sup>2)</sup> dieselbe Base und eine Reihe von Homologen derselben, u. Andern das Trimethylen-*p*-tolylidiamin gewonnen.

Da die letztgenannte Base nur sehr kurz beschrieben worden ist, so habe ich, von Hrn. Prof. S. Gabriel veranlasst, sie in grösserem Maassstabe aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid dargestellt und etwas eingehender untersucht.

Die Ergebnisse meiner Arbeit theile ich im Folgenden kurz mit.

#### I. $\gamma$ -Brompropylphthalimid und *p*-Toluidin.

63.5 g  $\gamma$ -Brompropylphthalimid (1 Mol.) werden mit 50.5 g *p*-Toluidin (2 Mol.) im Wasserbade erwärmt. Das Gemisch schmilzt zu einer klaren gelben Flüssigkeit, in der die Temperatur plötzlich auf ca. 155° steigt. Zur Vollendung der Reaction wird die Substanz darauf circa 1 Stunde auf 150° erhitzt.

Das erkaltete und gepulverte Reactionsproduct wird in einem Kolben mit Ammoniak versetzt und das freie *p*-Toluidin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Zur weiteren Reinigung werden die wasserunlöslichen, gelben, krystallinischen Stücke in heissem Alkohol gelöst, und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz aus heissem Essigester umkrystallisirt.

Das *p*-Toluidopropylphthalimid,  $C_8H_4O_2:N.C_3H_6.NH.C_7H_7$ , stellt feine citronengelbe Nadeln dar, die in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig leicht löslich, in Ligroin dagegen sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 134—136°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{18}N_2O_2$ .

Procente: C 73.47, H 6.12, N 9.53.

Gef. » » 72.84, » 6.18, » 9.87.

Löst man den Körper durch Erwärmen in verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystalle aus, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lassen und das Chlorhydrat,  $C_{15}H_{18}N_2O_2.HCl$  darstellen. Das Salz bildet kleine weisse Nadeln, die mit Wasser sich dissociiren. Schmelzpunkt 198°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}N_2ClO_2$ .

Procente: Cl 10.75.

Gef. » » 10.78.

Ändert man den vorbeschriebenen Versuch in der Weise ab, dass man nur die Hälfte des *p*-Toluidins in Action treten lässt, so scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des gereinigten Reactionsproductes beim Stehen zunächst eine kleine Menge gut ausgebildeter gelber Krystalle

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1169.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 18, 360, 366; s. auch Marchetti, 22, 368; 23, 427.

ab. Aus 10 g  $\gamma$ -Brompropylphtalimid und 4 g *p*-Toluidin wurden auf diese Weise circa 1.2 g Krystalle erhalten. Dieselben bestehen aus *p*-Toluidodipropyldiphtalimid,  $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5]_2 \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ; es bildet schöne gelbe Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind, sich aber im Verhalten gegen Lösungsmittel dem *p*-Toluidopropylphtalimid anschliessen. Schmelzpunkt  $124^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 72.35, H 5.61, N 8.73.

Gef. » » 72.38, » 5.76, » 8.68.

Die verfügbare Menge reichte nicht hin, um daraus durch Spaltung mittels Salzsäure Di-trimethylen-*p*-tolyltriamin zu gewinnen.

Spaltung des *p*-Toluidopropylphtalimids. 50 g *p*-Toluidopropylphtalimid kocht man mit 250 ccm 20-procentiger Salzsäure, ca. 4 Stunden am Rückflusskühler. Die Substanz geht vollständig in Lösung, welche nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Nach Zusatz von Wasser wird die abgespaltene Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der braune Rückstand in wenig Wasser gelöst. Von noch vorhandener Phtalsäure filtrirt man wieder ab und versetzt die klare braune Lösung mit Kalilauge, wobei sich das Diamin als braunes Oel auf der Oberfläche abscheidet. Die Flüssigkeiten werden im Scheidetrichter getrennt, das Diamin einige Zeit über Aetzkali stehen gelassen und durch zweimalige Destillation gereinigt.

Die Ausbeute betrug nur 10 g gegenüber der theoretischen Menge von 28 g.

Das Trimethylen-*p*-tolylldiamin stellt eine farblose, später gelbliche, unangenehm ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.0253 ( $15^\circ$ ) dar. Siedepunkt  $283^\circ$  bei 763 mm. Nach Balbiano liegt der Siedepunkt bei  $286 - 287^\circ$  (i. D.).

Das Diamin ist in Wasser etwas löslich und ertheilt demselben stark alkalische Reaction; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. An der Luft trübt es sich, indem es mit Begierde Kohlensäure anzieht und festes kohlensaures Diamin bildet. Mit Chloroform und Kalilauge erwärmt, giebt es die Isonitrilreaction. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des Diamins himberroth.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ .

Procente: C 73.17, H 9.76, N 17.07.

Gef. » » 73.29, » 9.53, » 16.86.

Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , stellt weisse Säulchen dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether, Chloroform und Ligroin dagegen unlöslich sind. Nach Balbiano schmilzt es nicht bei  $240^\circ$ ; ich fand den Schmelzpunkt  $257^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$ .

Procente: C 50.85, H 7.63, N 11.86, Cl 29.66.

Gef. » » 50.95, » 7.51, » 11.56, » 29.49.

Das Chloroplatinat,  $C_{10}H_{18}N_2PtCl_6$ , schießt aus Alkohol in gelben Krystallen an und zeigt den Schmelzpunkt  $205^\circ$ . Ber. für  $C_{10}H_{18}N_2PtCl_6$ : 33.97, gef. 33.42 pCt. Pt.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu einer concentrirten und mit Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Trimethylen-*p*-tolylidamins entstehen goldgelbe Krystalle des betreffenden Doppelsalzes. Dieselben zersetzen sich jedoch sehr bald unter Schwärzung.

Das Pikrat,  $C_{10}H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ , fällt beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Trimethylen-*p*-tolylidamin und pikrinsaurem Natrium aus und schießt aus heissem Alkohol in grünlich-gelben, unregelmässig verzweigten Säulchen vom Schmelzpunkt  $113^\circ$  an.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{39}N_5O_{14}$ .

Procente: N 18.01.

Gef. » » 18.11.

Trimethylen-*p*-tolylidamin und Kaliumcyanat. 4 g Trimethylen-*p*-tolylidamin (1 Molekül) wurden im Porzellanschälchen mit 1 Mol. Salzsäure = 24.4 ccm Normalsalzsäure versetzt und eine Lösung von 1 Molekül = 2 g Kaliumcyanat hinzugefügt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich nach kurzer Zeit *p*-Toluidopropylharnstoff,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_3H_6 \cdot NH \cdot C_7H_7$ , in weissen prismatischen Säulchen ab, die in Alkohol, Essigester, Chloroform, Eisessig, in heissem Wasser, auch in Aether und Benzol löslich, in Ligroin dagegen nicht löslich sind und bei  $152^\circ$  unter Entwicklung von Ammoniak schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}N_3O$ .

Procente: C 63.77, H 8.21, N 20.29.

Gef. » » 63.41, » 8.17, » 20.29.

Um den nach dem Schmelzen des *p*-Toluidopropylharnstoffs restierenden Körper bestimmen zu können, wurden 1.5 g des Harnstoffs in einem mit siedendem Aethylbenzoat umgebenen Reagensglase ( $212^\circ$ ) so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die flüssige braune Schmelze erstarrte beim Erkalten krystallinisch und ging beim Kochen mit Wasser bis auf einen kleinen harzigen Rückstand in Lösung. Das Filtrat liess beim Erkalten einen neuen Körper in schönen weissen Krystallen ausfallen, der nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug 0.6 g.

Wie die Analyse ergab, war aus dem *p*-Toluidopropylharnstoff 1 Mol. Ammoniak ausgetreten und somit Trimethylen-*p*-tolylharnstoff,  $CO \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_4 \cdot CH_3)C H_2 \\ NH \text{-----} C H_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ , entstanden. Der Körper stellt weisse viereckige Täfelchen vom Schmelzpunkt  $207^\circ$  dar, die sich in ihren

Löslichkeitsverhältnissen dem vorher besprochenen *p*-Toluidopropylharnstoff anschliessen. Der Trimethylen-*p*-tolylharnstoff destillirt unzersetzt, ist eine schwache Base und bildet ein salzsaures Salz, das jedoch schon durch viel Wasser wieder zerlegt wird. Auch ein gut krystallisirendes Doppelsalz mit Platinchlorid wurde erhalten, doch konnten wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials keine Analysen der Salze ausgeführt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O$ .

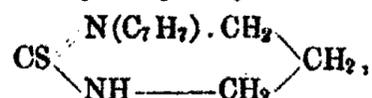
Procente: C 69.47, H 7.37, N 14.74.

Gef. » » 68.84, » 7.24, » 14.75.

Trimethylen-*p*-tolyldiamin und Sulfoeyankalium. 2 g (1 Molekül) Diamin wurden im Porcellanschälchen mit 1 Molekül Salzsäure = 12.2 ccm Normalsalzsäure versetzt und eine Lösung von 1 Mol. = 1.2 g Kaliumsulfocyanat hinzugefügt. Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich jedoch nicht, wie bei dem Versuche mit Kaliumcyanat, Krystalle; auch nach einstündigem Erwärmen des Rückstandes im Toluolbade auf  $110^{\circ}$  war keine Reaction eingetreten. Die Substanz wurde nun im Luftbade allmählich auf  $140^{\circ}$  erhitzt; aus heissem Wasser umkrystallisirt lieferte jetzt das Product ca. 1 g Krystalle.

Wie die spätere Analyse ergab, lag jedoch nicht der dem *p*-Toluidopropylharnstoff entsprechende Thiokörper vor, sondern das um  $NH_3$  ärmere Product, welches dem Trimethylen-*p*-tolylharnstoff entspricht. Mehrere bei  $110$ — $140^{\circ}$  angestellte Versuche, den *p*-Toluidopropylthioharnstoff zu gewinnen, misslangen.

Der Trimethylen-*p*-tolylthioharnstoff,



stellt weisse rhombische Prismen dar, die in Chloroform, Essigester, Aether und Benzol löslich, in Ligroin dagegen fast unlöslich sind. Schmp.  $188^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2S$ .

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 64.29, » 7.20, » 13.87, » 16.03.

Trimethylen-*p*-tolyldiamin und Schwefelkohlenstoff. In einem mit Eis gekühlten Becherglase wurden 4 g Trimethylen-*p*-tolyldiamin mit 2 g Schwefelkohlenstoff vermischt. Unter Kochen trat die Reaction ein, während die Mischung erst zähflüssig, nach kurzer Zeit fest wurde. Das Reactionsproduct liess sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren und bestand aus dem dithiocarbaminsauren Salz,  $CS(NH \cdot C_3H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)SH \cdot NH_2 \cdot C_3H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2$ . Das Salz bildet weisse, sternchenförmig gruppirte Nadeln von eigen-thümlichem Geruche, die in Alkohol und Chloroform leicht löslich, in

Aether und Benzol schwer löslich sind. Die Ausbeute betrug über 4 g. Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{33}N_4S_2$ .

Procente: C 62.38, H 7.92, N 13.86, S 15.84.

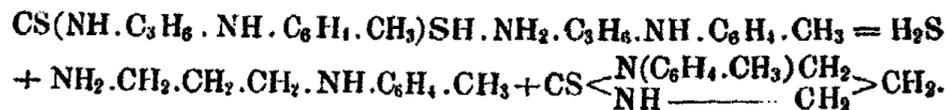
Gef. » » 62.43, » 7.88, » 13.86, » 16.48.

Auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Präparat; desgleichen, wenn man es mit Wasser kocht.

Um die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte näher zu bestimmen, wurden 2 g des Salzes mit ca. 50 ccm Wasser ca. eine Stunde lang in einem Kolben mit Abflusskühler gekocht, indem man das verdampfende Wasser zeitweilig erneuerte. Die Substanz schmolz unter Wasser und begann alsbald sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

Das Destillat enthielt reichlich Schwefelwasserstoff und Trimethylen-*p*-tolylldiamin. Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde noch heiss filtrirt und liess beim Erkalten schöne, grosse, weisse, bei 188° schmelzende Prismen des oben beschriebenen Trimethylen-*p*-tolylthioharnstoffs ausfallen.

Die Spaltung lässt sich also wie folgt formuliren:



Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege wesentlich schlechter, da aus 2 g des dithiocarbaminsauren Trimethylen-*p*-tolylldiamins nur 0.3 g des Thioharnstoffs erhalten wurden.

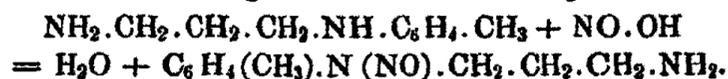
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2S$ .

Procente: N 13.59.

Gef. » » 13.63.

Trimethylen-*p*-tolylldiamin und salpetrige Säure. 1 Molekül Trimethylen-*p*-tolylldiamin wurde mit Salzsäure neutralisirt und allmählich mit einer Lösung von 1 Molekül Natriumnitrit versetzt, wobei man die Temperatur bei ca. 10° erhielt. Die Mischung trübte sich nur wenig, eine Gasentbindung war kaum zu bemerken, und erst beim Schütteln des Kölbchens entstand eine geringe flockige Trübung. Von Letzterer wurde sogleich abfiltrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei es zu einem röthlichen Krystallbrei erstarrte.

Wie die Analyse ergab, hatte die salpetrige Säure die primäre Amidogruppe des Amins intact gelassen und auf die secundäre Gruppe des Diamins unter Bildung eines Nitrosamins eingewirkt:



Der Krystallbrei von salzsaurem Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamin,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_7\text{H}_7, \text{HCl})$ , wurde abgesogen, auf Thon getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. des angewendeten Trimethylen-*p*-tolylidiamins.

Der Körper stellt röthlich-weiße, einseitig zugespitzte Nadeln dar, die in Wasser leicht löslich sind, auf Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure aber wieder auskrystallisiren, ferner in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, auch in Ligroin löslich, in Essigester aber unlöslich sind. Schmp.  $175^\circ$ .

Mit Schwefelsäure und Carbonsäure erwärmt und darauf mit Kalilauge versetzt, zeigt der Körper die Liebermann'sche Nitroso-reaction.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ClO}$ .

Procente: C 52.29, H 6.97, N 18.30, Cl 15.47.

Gef. » » 52.20, » 6.86, » 18.27, » 15.37.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamins mit Kalilauge, so scheidet sich das freie Nitrosamin in öligen Tröpfchen ab, die sich mit Aether extrahiren lassen und nach dem Verdunsten desselben als gelbes, aromatisch riechendes Oel von alkalischer Reaction zurückbleiben. Das Nitrosamin zieht mit solcher Begierde Kohlensäure an, dass es an der Luft sofort zu festem kohlenurem Nitrosamin erstarrt. Es lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren; für sich allein erhitzt, zersetzt es sich jedoch unter Entwicklung eines höchst unangenehmen, isonitrilähnlichen Geruches.

E. Fischer<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass man durch Reduction von Methylphenylnitrosamin in alkoholischer Lösung mittels Essigsäure und Zinkstaub zu Methylphenylhydrazin gelangen kann. Ein mit dem vorliegenden Nitrosamin unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch ergab jedoch keinen Hydrazinkörper, vielmehr wurde die NO-Gruppe eliminirt und das Trimethylen-*p*-tolylidiamin zurückgebildet.

Nach O. Fischer und Hepp<sup>2)</sup> kann man bekanntlich das Phenylmethylnitrosamin durch Digestion mit alkoholischer Salzsäure in *p*-Nitrosomethylanilin umlagern. Ein Versuch, das Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamin in die entsprechende Nitrosoverbindung überzuführen, scheiterte jedoch, da es aus alkoholischer Lösung durch alkoholische Salzsäure sofort als salzsaures Nitrosamin gefällt und nun nicht weiter verändert wird. Ich versuchte sodann die Reaction durch Erhitzen des Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure unter Druck herbeizuführen; hierbei wurde das Nitrosamin jedoch in Trimethylen-*p*-tolylidiamin zurückverwandelt. Aehnlichen Misserfolg hat E. Francis<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 129, 152.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2991. <sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1897, I, 1121–1122.

gehabt, als er Dinitroso-äthyl-*p*-toluidin,  $C_7H_4[N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$  umzulagern versuchte; dagegen gelang ihm die Umlagerung der isomeren *m*- und *o*-Toluidinderivate, sodass sie also nur stattfinden kann, wenn die *p*-Stellung zum Amidstickstoff frei ist.

Das Platindoppelsalz des Amidopropyl-*p*-tolylnitrosamins fällt in kleinen gelben Nadeln aus.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{29}N_6Cl_2O_2 \cdot PtCl_4$   
 Procente: Pt 24.50.  
 Gef. » » 24.54.

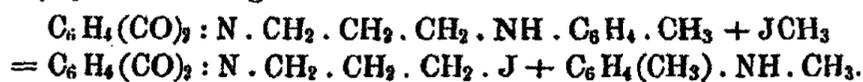
*p*-Toluidopropylphtalimid und Methyljodid. Den folgenden Versuch habe ich in der Absicht angestellt, ein methylieres Trimethylen-*p*-tolyl-diamin zu gewinnen. Zu dem Ende sollte die Methylgruppe in das *p*-Toluidopropylphtalimid eingeführt, darauf der Phtalsäurerest, wie beim Trimethylen-*p*-tolyl-diamin beschrieben, abgespalten und ein Körper der Zusammensetzung



erhalten werden.

Gleiche Mengen *p*-Toluidopropylphtalimid und Methyljodid wurden ca. 3 Stunden im Einschlussrohr auf  $125^\circ$  erhitzt, das dickflüssige Reactionsproduct im Wasserbade von überschüssigem Methyljodid befreit und mit starker Salzsäure versetzt. Hierdurch wurde ein Theil der Substanz in Lösung gebracht, während ein anderer Theil krystallinisch ausfiel. Die Krystalle wurden auf Glaswolle von der Säure abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass dieselben aus  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid,  $C_8H_4O_2 : N \cdot C_3H_6J$ , bestanden. Die Einwirkung des Methyljodids war also nicht in dem oben angedeuteten Sinne verlaufen, vielmehr hatte es sich mit *p*-Toluidopropylphtalimid zu  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid und Methyl-*p*-toluidin umgesetzt:



Das Methyl-*p*-toluidin war neben unverändertem *p*-Toluidopropylphtalimid beim Behandeln des Reactionsproductes mit Salzsäure in Lösung gegangen. Die Basen wurden durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt; das Methyl-*p*-toluidin liess sich durch Abtreiben mit Wasserdämpfen vom *p*-Toluidopropylphtalimid trennen und als salzsaures Salz vom Schmp.  $119^\circ$  identificiren.

Das  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, dreieitigen Tafeln vom Schmp.  $88^\circ$ ; es ist anfangs weiss, färbt sich aber nach einiger Zeit gelb.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}NJO_2$ .  
 Procente: C 41.91, H 3.17, N 4.44, J 40.32,  
 Gef. » » 41.95, » 3.45, » 4.34, » 40.14.

Dieselbe Jodverbindung kann bequemer auf dem weiter unten beschriebenen Wege bereitet werden.

## II. $\gamma$ -Brompropylphthalimid und Methyl-*p*-toluidin.

Der vorige Versuch zeigte, dass sich die Methylgruppe mit Hilfe von Jodmethyl in *p*-Toluidopropylphthalimid jedenfalls nicht glatt einführen lässt, letzteres vielmehr wenigstens theilweise in  $\gamma$ -Jodpropylphthalimid und Methyl-*p*-toluidin gespalten wird. Ich versuchte daher zu dem gewünschten Körper durch Umsetzung von  $\gamma$ -Brompropylphthalimid mit Methyl-*p*-toluidin zu gelangen. Das zu dem Versuche nöthige Monomethyl-*p*-toluidin wurde nach den Angaben von Bamberger und Wulz<sup>1)</sup> durch Methylierung von Formo-*p*-toluid und Verseifung des entstandenen Methylformo-*p*-toluids bereitet.

Ich erhitzte sodann 24 g Methyl-*p*-toluidin mit 27 g  $\gamma$ -Brompropylphthalimid ca. eine Stunde im Schwefelsäurebade auf 170°. Das zähe braune Reactionsproduct wurde mit wässrigem Ammoniak übergossen und mit Wasserdampf von überschüssigem Methyl-*p*-toluidin befreit. Die neue Verbindung blieb in festen gelben Stücken zurück, die man in heissem Alkohol löste und aus Essigester umkrystallisirte.

Der Körper ist, wie erwartet, Methyl-*p*-toluidopropylphthalimid,  $C_6H_4(CO)_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

Er krystallisirt in kleinen gelben Täfelchen vom Schmp. 125° und ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: N 9.09.

Gef.        »        » 9.11.

Das Methyl-*p*-toluidopropylphthalimid wurde auf die gleiche Weise, wie oben bei der Darstellung des Trimethylen-*p*-tolyl-diamins beschrieben, mit Salzsäure behandelt. Nach Entfernung der ausgeschiedenen Phtalsäure schied sich auf Zusatz von concentrirter Kalilauge ein dunkles Oel ab; ob in ihm das erwartete Trimethylenmethyl-*p*-tolyl-diamin vorlag, vermochte ich wegen Mangels an Material nicht zu entscheiden.

## III. $\gamma$ -Brompropylphthalimid und Jodnatrium.

Da Gabriel und Weiner<sup>2)</sup> aus  $\gamma$ -Brompropylphthalimid durch Abspaltung des Phtalsäurerestes das  $\gamma$ -Brompropylamin erhalten hatten, so lag der Versuch nahe, aus dem oben erwähnten aus *p*-Toluidopropylphthalimid erhaltenen, bisher nicht bekannten  $\gamma$ -Jodpropylphthalimid das entsprechende jodirte Amin darzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2080.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 2673.

Die Ausbeute an  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid auf dem oben angeführten Wege war jedoch verhältnissmässig so gering, dass eine Darstellung desselben auf anderem Wege wünschenswerth erschien.

In der That gelang es bald, folgende bequemere Methode ausfindig zu machen.

10 g  $\gamma$ -Brompropylphtalimid wurden mit einer Lösung von 20 g Jodnatrium in 75 ccm 90-procentigen Alkohols in einem mit Steigerrohr versehenen Kölbchen ca. 1 Stunde im Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Dann dampfte man bis zur Abscheidung von Bromnatrium die Flüssigkeit ein, fügte Wasser bis zur Lösung des Salzes hinzu und schüttelte die Lösung im Scheidetrichter mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des Letzteren blieben Krystalle zurück, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol sich durch den Schmelzpunkt von  $88^\circ$  und eine Halogenbestimmung als identisch mit dem aus  $p$ -Toluidopropylphtalimid gewonnenen  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid (s. oben) erwiesen.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{10}NJO_2$ .

Procente: J 40.32.

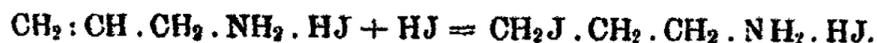
Gef. „ „ 40.87.

Spaltung des  $\gamma$ -Jodpropylphtalimids. 5 g  $\gamma$ -Jodpropylphtalimid erhitzt man mit 20 ccm durch molekulares Silber entfärbter Jodwasserstoffsäure (Sdp.  $127^\circ$ ) ca. 3 Stunden in einem mit Glasstöpsel verschlossenen und mit seitlichem Steigerrohr versehenen Kölbchen zum Sieden. Die klare Lösung scheidet beim Erkalten Phtalsäure ab; man filtrirt, destillirt die Säure im Vacuum ab und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf. Zur Entfernung des letzten Restes von Phtalsäure ist abermalige Filtration nothwendig, worauf das Wasser verdunstet und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Analyse ergab die Zahlen für das jodwasserstoffsäure  $\gamma$ -Jodpropylamin,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J \cdot HJ$ .

Das Salz krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, die sehr leicht durch Jodabgabe braun werden; es löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether und schmilzt bei  $166^\circ$ .

A. W. Hofmann<sup>1)</sup> hat ein aus jodwasserstoffsäurem Allylamin durch Anlagerung von Jodwasserstoff gewonnenes jodwasserstoffsäures Jodpropylamin beschrieben und für dessen Bildung folgende Gleichung aufgestellt:



<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kgl. pr. Akad. d. W. 1884, 1229.

Aus den Untersuchungen von Gabriel<sup>1)</sup> über Allylamin und Brompropylamin darf man aber schliessen, dass Hofmann das  $\beta$ -Jodpropylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , in Händen gehabt hat.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NJ}_2$ .

Procente: C 11.50, H 2.88, N 4.47, J 81.15.

Gef. » » 11.33, » 2.71, » 4.21, » 81.63.

Durch Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung des Salzes erhält man das freie Amin als hellgelbes, schweres, leicht zersetzliches Oel von fischartigem Geruche.

Pikrat des  $\gamma$ -Jodpropylamins,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{JN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zur wässrigen Lösung des Jodhydrats in schön krystallisirten, kleinen, gelben Nadeln vom Schmp.  $134 - 135^\circ$  aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{JO}_7$ .

Procente: J 30.68.

Gef. » » 31.12.

Das Pikrat der  $\beta$ -Verbindung, die Gabriel und von Hirsch<sup>2)</sup> aus Isoallylamin erhalten haben, schmilzt bei  $150^\circ$ .

Das Platindoppelsalz des  $\gamma$ -Jodpropylamins,  $2(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$ , erhält man auf folgende Weise. Die concentrirte wässrige Lösung des jodwasserstoffsäuren  $\gamma$ -Jodpropylamins wird mit etwas mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Chlorsilbers geschüttelt, wodurch das Jodid in das Chlorid der jodirten Base übergeht. Man filtrirt vom Jodsilber ab und versetzt das Filtrat mit Platinchloridlösung, wodurch das Chloroplatinat sofort in schönen gelben Täfelchen ausfällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ .

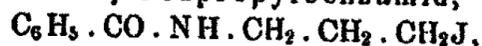
Procente: Pt 25.00.

Gef. » » 25.18.

Die Bildung der Benzoylverbindung des  $\gamma$ -Jodpropylamins vollzieht sich sehr leicht nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln einer verdünnten wässrigen Lösung von 3 g des jodwasserstoffsäuren Salzes mit 1.5 g Benzoylchlorid nach Zusatz von 0.8 g Natriumhydroxyd.

Das weisse Krystallpulver, das sich sofort abscheidet, wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus Benzol umkrystallisirt.

Das so gewonnene  $\gamma$ -Jodpropylbenzamid,



bildet grosse farblose Säulen oder seidenglänzende Nadelchen, die Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, auch in heissem Ligroin löslich sind. Schmp.  $68^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2675.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2750.

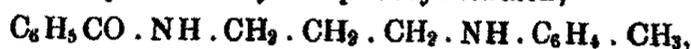
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NJO$ .

Procente: C 41.52, H 4.15, N 4.85, J 43.94.

Gef. » » 41.20, » 4.18, » 4.85, » 44.25.

$\gamma$ -Jodpropylbenzamid und *p*-Toluidin. 3 g  $\gamma$ -Jodpropylbenzamid werden mit 2 g *p*-Toluidin ca. 1 Stunde im Schwefelsäurebade auf  $170^{\circ}$  erhitzt. Die Substanzen schmelzen bereits bei mässiger Wärme zusammen, bei Wasserbadtemperatur durchsetzt sich die Flüssigkeit mit Krystallen von bromwasserstoffsauerm *p*-Toluidin, um bei höherer Temperatur wieder zähflüssig zu werden. Das erkaltete Reactionsproduct reinigt man von überschüssigem Toluidin mittels Wasserdämpfen. Die neue Verbindung, welche in öligen Tropfen zurückbleibt, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Benzoyltrimethylen-*p*-tolyldiamin,



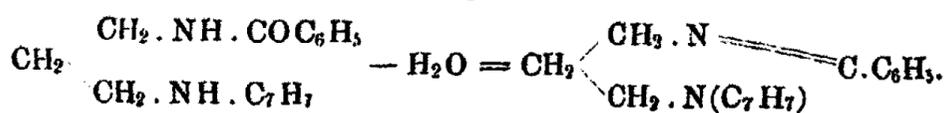
krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in zu grösseren Drusen vereinigten lichtbraunen Prismen, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, sowie als Base in verdünnten Säuren, aus denen es durch Kalilauge krystallinisch abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Platinchlorid bildet der Körper ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_2O$ .

Procente: C 76.12, H 7.46, N 10.45.

Gef. » » 76.23, » 7.23, » 10.71.

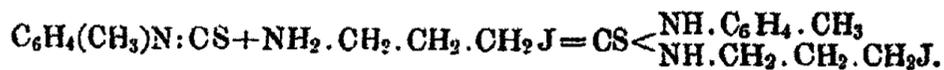
Es sei bemerkt, dass ich ohne Erfolg versuchte, durch Erhitzen des Benzoyltrimethylen-*p*-tolyldiamins mit Phosphorsäureanhydrid eine Abspaltung von 1 Molekül Wasser und Ringschliessung der restirenden Gruppen nach folgender Gleichung herbeizuführen:



$\gamma$ -Jodpropylamin und *p*-Tolylsenöl. Aus 3 g des jodwasserstoffsaueren  $\gamma$ -Jodpropylamins wird die Base unter Kühlung durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, das Amin in Aether aufgenommen und sofort mit einer ätherischen Lösung von 1.5 g *p*-Tolylsenöl versetzt. Es scheidet sich sogleich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die Analyse dieses Körpers ergab die empirische Zusammensetzung

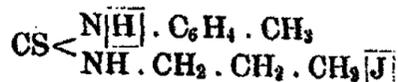


es könnte hiernach der  $\gamma$ -Jodpropyl-*p*-tolyliithioharnstoff vorliegen, der nach folgender Gleichung entstanden wäre:

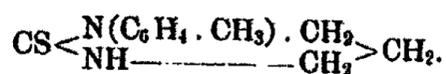


Die weitere Untersuchung ergab jedoch, dass es sich um das jodwasserstoffsäure Salz einer neuen Base,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HJ$ , handelt, die aus obigem hypothetischen Thioharnstoff durch Austritt eines Moleküls Jodwasserstoff entstanden ist. Versetzt man nämlich die wässrige oder besser die concentrirte alkoholische Lösung dieser Substanz mit Kalilauge, so scheidet sich sogleich ein schön krystallisirter Körper vom Schmp.  $135^\circ$  ab, für welchen die Analyse die Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}N_2S$  ergab, und welcher mit Jodwasserstoffsäure obiges Salz zurückbildete.

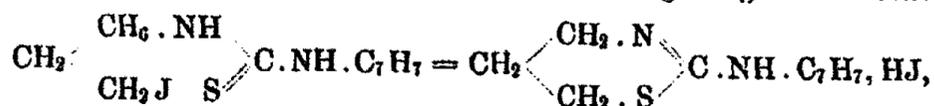
Denkt man sich aus dem hypothetischen Thioharnstoff



das Molekül Jodwasserstoff an der bezeichneten Stelle abgespalten, so wird sich unter Ringschliessung ein Körper folgender Zusammensetzung bilden:



Dieser Körper, der Trimethylen-*p*-tolylthioharnstoff, ist bereits gelegentlich der Einwirkung von Sulfoeyankalium auf Trimethylen-*p*-tolyl-diamin gewonnen und weiter oben beschrieben worden. Der neue Körper ist nun aber mit obigem ringförmigen Thioharnstoff nicht identisch — er schmilzt um ca.  $50^\circ$  niedriger, als jener —, sondern mit ihm isomer. Im Hinblick auf die von Gabriel und seinen Schülern gemachten Beobachtungen über halogenisirte Alkylthioharnstoffe wird sich der als Zwischenproduct anzunehmende  $\gamma$ -Jodpropyl-*p*-tolylthioharnstoff vielmehr wie folgt umgesetzt haben:



demnach ist die neue Verbindung als Trimethylen-*p*-tolyl- $\psi$ -thioharnstoff zu bezeichnen.

Er löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in irisirenden viereckigen Täfelchen aus.

Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch; der Körper löst sich ferner in Aether, Alkohol, sehr leicht in Chloroform, auch in Essigester, Eisessig und Ligroin, ist dagegen in Benzol fast unlöslich. Schmp.  $135^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2S$ .

Procente: C 64.08, H 6.80, N 13.59, S 15.53.

Gef. » » 64.02, » 6.44, » 13.54, » 15.41.

Das Jodhydrat,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot HJ$ , des Trimethylen-*p*-tolyl- $\psi$ -thioharnstoffs krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Täfelchen vom Schmp.  $200^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}N_2JS$ .

Procente: N 8.38, J 38.03.

Gef. » » 8.56, » 38.12.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$ , scheidet sich in kleinen, röthlich-gelben Nadeln vom Schmp.  $208^\circ$  ab.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{30}N_4S_2Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 23.73.

Gef. » » 23.74.

Das Pikrat,  $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ , fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base in gelben Kryställchen vom Schmp.  $170^\circ$  aus.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}N_5SO_7$ .

Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.34.

**448. K. Weber und B. Tollens: Ueber Formaldehydderivate der mehrwerthigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe <sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 25. Oktober.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten über den Formaldehyd hat der Eine von uns seit einer Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit M. Schulz <sup>2)</sup> und W. Henneberg <sup>3)</sup> die Einwirkung des Formaldehydes auf mehrwerthige, also mehrere Hydroxyle enthaltende Stoffe der Fettgruppe untersucht, wobei stets der Sauerstoff des Formaldehydes mit 2 Hydroxylwasserstoffatomen der reagirenden Substanzen als Wasser ausgetreten ist, und sich Aether des zweiwerthigen Methylens <sup>4)</sup> gebildet haben, und zwar ist bei den damals untersuchten mehrwerthigen Alkoholen soviel Methylen eingetreten, dass bei den Alkoholen mit gerader Zahl der Werthigkeit alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylen ersetzt worden sind, bei den Alkoholen mit ungerader Hydroxylzahl alle bis auf einen. So haben Mannit und Sorbit die Trimethylen-derivate, Adonit (fünfwerthig) und Erythrit (vierwerthig) die Dimethylen-derivate und Glycerin das Monomethylen-derivat geliefert.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. K. Weber, Göttingen 1897.

<sup>2)</sup> M. Schulz und B. Tollens, diese Berichte 27, 1892. Ann. d. Chem. 289, 20.

<sup>3)</sup> W. Henneberg und B. Tollens, Ann. d. Chemie 292, 31.

<sup>4)</sup> Wir haben die Methylen-Aether des Mannits u. s. w. früher Formale oder Formacetale genannt.

Die 5 Hydroxyle haltende Glucosäure hat eine dimethylenirte Säure und die 4 Hydroxyle haltende Zuckersäure eine monomethylenirte Lactonsäure geliefert.

Wir haben diese Untersuchung auf andere mehrwerthige Alkohole und Säuren ausgedehnt und möchten uns erlauben, die erhaltenen Resultate hier ganz kurz und in den Ann. d. Chem. ausführlicher niederzulegen.

Wesentliche Erleichterung hat uns bei dieser Untersuchung die Anwendung der Reaction des Formaldehydes auf Phloroglucin geleistet<sup>1)</sup>, welche nicht nur erlaubt, freien Formaldehyd, sondern auch den gebundenen Formaldehyd, d. h. das Methylen nachzuweisen, und welche neuerdings von Counciler<sup>2)</sup> studirt worden ist.

Erwärmt man Lösungen von Formaldehyd mit gleichen Raumtheilen Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht und etwas Phloroglucin, so tritt sehr bald weissliche Trübung und Abscheidung gelblicher dicker Flocken ein, und dieselbe nur viel langsamer eintretende Erscheinung stellt sich beim Erwärmen der im Weiteren beschriebenen Methylenderivate mit Wasser, Salzsäure (gleiche Volumen von beiden) und Phloroglucin ein, und sie ist — was wir weiter zu prüfen denken — vielleicht zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd oder Methylen brauchbar zu gestalten.

Die Reaction ist jedoch mit Methylen-Zuckersäure und Methylen-Weinsäure nicht eingetreten.

a) Dimethylendulcit,  $C_8H_{10}(CH_2)_2O_6$ .

Diese Substanz bildet sich beim Zusammenbringen von Dulcit, Formaldehyd und Salzsäure zwar nicht so leicht wie die von Schulz und Tollens beschriebenen Methylenderivate, aber doch in genügender Menge.

Es sind bei 244—245° schmelzende Nadeln, welche in der Wärme schwerer löslich als Dulcit sind, und welche das polarisirte Licht nicht drehen.

Weil der Dulcit nur 2 Methylengruppen aufgenommen hat, sind noch 2 Hydroxyle disponibel, und es gelang in der That, ein Dibenzolat,  $C_6H_5O_4 \left\langle \begin{matrix} (CH_2)_2 \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{matrix} \right\rangle$ , und ein Diacetat,  $C_6H_5O_4 \left\langle \begin{matrix} (CH_2)_2 \\ (C_2H_3O_2)_2 \end{matrix} \right\rangle$ , des Dimethylendulcits, zu gewinnen.

Ersteres bildet Nadeln von 228—231° Schmp., und das Diacetat bei 258—260° schmelzende Nadeln.

Dulcit nimmt folglich im Gegensatz zu Mannit und Sorbit nur 2 Mol. Methylen auf.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 5, 1094; s. a. diese Berichte 25, 3213.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 20, No. 59.

b) Dimethylen-Rhamnit,  $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$ .

Rhamnit haben wir nach der Vorschrift von E. Fischer, Tafel und Piloty<sup>1)</sup> durch 8 Tage langes Schütteln von Rhamnose mit Natriumamalgam hergestellt und in schönen Krystallen gewonnen.

Mit Formaldehyd und Salzsäure liefert der Rhamnit Nadeln von Dimethylen-Rhamnit, welche bei 138–139° schmelzen, und welche ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether löslich sind (s. das Genauere in der ausführlichen Abhandlung).

Sie drehen rechts;  $[\alpha]_D = +9^\circ$ .

Mit Benzoylchlorid und Natron entsteht das Dimethylen-Rhamnit-Monobenzoat,  $C_6H_9O_4 \cdot \frac{C_7H_5O_2}{(CH_2)_2}$ , als bei 136–137° schmelzende Nadeln.

c) Monomethylen-Rhamnonsäurelacton,  $C_6H_8(CH_2)O_5$ .

Aus Rhamnose mit Brom hergestelltes Rhamnonsäurelacton liefert bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure Tafeln des Monomethylenderivates, welche bei 178–180° schmelzen, stark linksdrehen ( $[\alpha]_D = -85.4^\circ$ ), nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme 1 Mol. NaOH sättigen und Fehling'sche Lösung nicht unbedeutend reduciren.

d) Eine methylenirte Rhamnohexonsäure herzustellen, gelang uns trotz aller Mühe nicht, denn aus den Mischungen von Formaldehyd, Rhamnohexonsäurelacton oder rhamnohexonsaurem Baryum und Salzsäure erhielten wir stets nur Rhamnohexonsäurelacton zurück. Es war dies sehr auffallend (s. u.).

e) Di-Methylen-Glucoheptonsäure-Lacton,  $C_7H_{12}(CH_2)_2O_7$ .

Im Gegensatz zu der Rhamnohexonsäure lieferte das Lacton der  $\alpha$ -Glucoheptonsäure ohne sehr grosse Schwierigkeit ein Di-Methylen-Glucoheptonsäure-Lacton, und wir erhielten sogar zwei verschiedene, gleich zusammengesetzte, krystallisierte Stoffe, von denen der am schwersten lösliche (A) bei gegen 280°, der etwas leichter lösliche (B) bei gegen 230° schmelzen.  $[\alpha]_D$  von A lag bei gegen  $-69.5^\circ$ , von B bei  $-101^\circ$ ; diese Zahlen sind zwar nur annähernd, beweisen aber, dass starke Linksdrehung vorhanden ist.

Aus den Lactonen mit schwachen Basen Salze zu erhalten, gelang uns nicht, und mit starken Basen nur schwer, weil die letzteren die Säure unter Gelbfärbung leicht zersetzen, doch liessen sich, wenn auch mit grossen Schwierigkeiten, krystallisierte Salze mit Na, K,  $\frac{1}{2}$  Ba herstellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1658; 23, 3102.

f) Tri-Methylen-di-Saccharin (?),  $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$ .

Aus Saccharin, Formaldehyd und Salzsäure erhielten wir in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, welche aus Aceton, worin sie sich lösen, in Plättchen zu gewinnen sind, und bei 139–140° schmelzen.

Die Analysen passen am besten auf ein verdoppeltes Saccharin,  $2 \times C_6H_{10}O_5$ , in welches  $3 \times CH_2$  eingetreten sind.

Es dreht links;  $[\alpha]_D = -22.8^\circ$ .

g) Methylen-Weinsäure,  $C_4H_4(CH_2)O_6$ .

Ebenso wie Henneberg und Tollens gelang es auch uns nur schwierig und in sehr kleinen Mengen, diese Verbindung zu erhalten, indem wir Weinsäure, Formaldehyd und Salzsäure in zugschmolzenen Röhren auf 150° erhitzen und durch wiederholtes Lösen in Aether von der grossen Quantität sich wieder abscheidender Weinsäure eine geringe Quantität von krystallisirter Substanz obiger Zusammensetzung trennten. Ob die Substanz wirklich der gewöhnlichen Weinsäure angehört, liess sich nicht ermitteln.

## b) Theoretisches.

Wir haben im Vorigen schon darauf hingewiesen, dass der Dulcit,  $C_6H_8(OH)_6$ , obgleich er als 6-werthiger Alkohol 3 Methylengruppen aufnehmen könnte, nur den Di-Methylen-dulcit,  $C_6H_8 \begin{matrix} O_4(CH_2)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$ , liefert, und dass das Rhamnohexonsäure-Lacton kein Methylen aufgenommen hat; letzteres ist um so auffallender, als das Rhamnonsäure-Lacton, obgleich es ein Hydroxyl weniger, als das Rhamnohexonsäure-Lacton enthält, ein Methylen aufnimmt.

Ferner hat sich meistens gezeigt, dass die Säuren im Allgemeinen weniger Methylen aufnehmen, als die Alkohole; so haben wir auf die Schwierigkeit, in die Weinsäure Methylen einzufügen, hingewiesen.

Wie in der ausführlichen Abhandlung nachgewiesen werden wird, hängt das Obige damit zusammen, dass die Carboxyl-Gruppe den Eintritt von Methylen zu erschweren scheint, sodass wahrscheinlich das ihr benachbarte Hydroxyl nicht methylenirt wird, und ferner ist, falls die Lactonbindung während des Eintritts von Methylen in das Molekül bestehen bleibt, natürlich hierdurch ein Hydroxyl der Säure selbst verschwunden.

Endlich aber muss die Configuration der Substanzen hierbei mitwirken, und zwar muss die Configuration, welche in den Schleimsäure liefernden Stoffen sich findet, dem Eintritt von Methylen hinderlich sein, denn die Schleimsäure selbst hat Henneberg und Tollens kein Methylderivat geliefert, der Dulcit hat

weniger Methylen aufgenommen, als seine Isomeren, Mannit und Sorbit, und das Rhamnohexonsäure-Lacton, welches nach E. Fischer und Morell<sup>1)</sup> mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, hat kein Methylen aufgenommen.

Durch systematische Versuche mit anderen Säuren der Zucker-Gruppe hoffen wir diese Verhältnisse näher aufzuklären.

**449. K. Weber, R. Pott und B. Tollens:**  
**Ueber Verbindungen von Formaldehyd und Harnsäure<sup>2)</sup>.**

(Eingegangen am 25. October.)

Vor vier Jahren hat Tollens in der Göttinger chemischen Gesellschaft über eine Verbindung von Harnsäure mit Formaldehyd berichtet, welche von Dr. Pott hergestellt war, und nach dessen Analysen die Zusammensetzung  $C_5H_4N_4O_3 + 2CH_2O$ , d. h.  $C_7H_8N_4O_5$ , besitzen musste.

Wir haben die Verbindung von neuem hergestellt, indem wir in je 50 g 40-procentigen Formaldehyd unter Erwärmen auf  $100-110^\circ$  so lange Harnsäure eintrugen, wie sie sich löste (circa 22 g).

Allmählich schied sich dann als krystallinisches Pulver die Verbindung von Harnsäure und Formaldehyd aus, deren zahlreich von uns ausgeführte Analysen recht gut mit der obigen Formel stimmten, wenn die Substanz ohne längeres Kochen einmal aus heissem Wasser unkrystallisirt war.

Hiernach liegt die Di-Formaldehyd-Harnsäure,  $C_5H_4N_4O_3 + 2CH_2O$ , vor.

Wurde die Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, so zeigte sich Formaldehyd-Geruch und Abscheidung von mehr oder weniger schwerlöslicher Substanz, indem offenbar unter Abspaltung von Formaldehyd sich Harnsäure oder ein an Formaldehyd ärmeres Product zurückbildete.

Die von der Di-Formaldehyd-Harnsäure abgesogene dicke Mutterlösung gab mit absolutem Alkohol und Aether ein Gummi, welches beim Zerreiben mit Alkohol und Aether zuletzt trocken und pulverförmig wurde, mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff enthielt als die obige Substanz und sich nach den Analysen als aus 1 Mol. Harnsäure und 4—5 Mol. Formaldehyd entstanden, erwies.

Aus einer Lösung des Gummis in wenig Wasser schied sich dagegen die obige Di-Formaldehyd-Harnsäure krystallinisch ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 382.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. K. Weber, Göttingen 1897.

Titrationen der Di-Formaldehyd-Harnsäure mit  $\frac{1}{3}$ -Normal-Alkali zeigten, dass die Verbindung einbasisch ist. Versuche, Salze zu bereiten, gaben nur theilweisen Erfolg.

Nach den obigen Untersuchungen bildet die Harnsäure mit Formaldehyd lose, in Wasser, z. Th. sehr leicht lösliche Verbindungen, welche zu denen der Harnsäure mit Hexamethylen-tetramin (dem Urotropin Nicolaier's<sup>1)</sup> in gewisser Beziehung stehen mögen. Näheres wird in den Ann. d. Chem. erscheinen.

450. K. Frenzel, S. Fritz und Victor Meyer:  
Weitere Beobachtungen über die Entwicklung von Sauerstoff-  
gas bei Reductionen<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor etwa Jahresfrist wurde über Versuche aus dem hiesigen Laboratorium berichtet<sup>3)</sup>, welche ergeben hatten, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd von neutraler oder alkalischer Permanganatlösung langsam aber vollständig absorbiert werden; dass dagegen beim Schütteln mit angesäuerter Permanganatlösung, während die Oxydation ebenfalls eine vollständige ist, gleichzeitig eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwickelt wird. Dieselbe ist etwa zehnmal so gross wie diejenige, welche sich unter gleichen Umständen durch freiwillige Zersetzung der angesäuerten Permanganatlösung bildet.

Inzwischen hat H. Erdmann<sup>4)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, dass auch die Reduction von Rubidiumdioxyd durch Wasserstoff unter Sauerstoffentwicklung erfolgt. Zur Erklärung des Vorganges nimmt er eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an. Experimentell nachweisen konnte er diese nicht, aber er vermuthet, dass auch bei den Oxydationen mit saurer Permanganatlösung sich zunächst Wasserstoffsuperoxyd bilde, welches sich dann mit unverändertem Permanganat in bekannter Weise unter Sauerstoffentwicklung umsetzt.

Um die Berechtigung dieser Erklärung zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen auf trockenem Wege angestellt, bei denen z. Th. die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen war. Als Oxydationsmittel dienten dabei: Kaliumpermanganat, Silberoxyd, Kaliumsuperoxyd, Bleisuperoxyd und Barymsuperoxyd. Es wurde das Verhalten dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen gegenüber Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd und

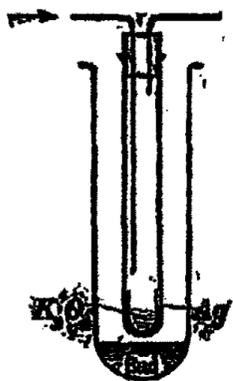
<sup>1)</sup> Centralblatt f. d. medicin. Wissensch. 1894, No. 54.

<sup>2)</sup> Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig vorgetragen von R. Meyer.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 254<sup>1)</sup>, 2828; vergl. auch ib. 30, 1935.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 204, 68.

Kohlensäure untersucht. Der dabei angewendete Apparat war ein sehr einfacher und bot nur bei den Versuchen mit Kaliumsuperoxyd insofern etwas Eigenthümliches dar, als diese nicht in Glas ausgeführt



werden konnten, weil Kaliumsuperoxyd mit Glas erhitzt schon bei der Temperatur des Diphenylamindampfes Sauerstoff abgibt. Es wurde deshalb die Substanz in kleine silberne Röhren gebracht und diese in den Apparat eingesetzt, wie aus der nebenstehenden Skizze zu ersehen ist. — Das aus dem Apparate entweichende Gas wurde in einer Gasbürette aufgefangen und der Sauerstoff durch Absorption mit pyrogallussaurem Alkali nachgewiesen. Auf eine quantitative Bestimmung war es dabei nicht

abgesehen; vielmehr sollte nur ermittelt werden, ob überhaupt Sauerstoff auftritt, bei welcher Minimaltemperatur dies geschieht, und welches die Ursache der event. Sauerstoffentwicklung ist. Folgendes Beispiel wird die Art, in der die Versuche durchgeführt wurden, erläutern:

Eine ungewogene Menge Kaliumsuperoxyd wurde in den Apparat gebracht, dann Wasserstoff darüber geleitet in einem Tempo, bei dem man die Blasen bequem zählen konnte. Nach einiger Zeit wurde der Apparat mit einer Gasbürette verbunden. Sobald in dieser durch Pyrogallol-Alkali nichts mehr absorbiert wurde, also die Luft in dem Apparate vollständig durch Wasserstoff verdrängt war, konnte der Versuch beginnen: man schritt zum Erhitzen des Bades, welches in diesem Falle mit Schwefel beschickt war. War der Schwefel ins Sieden gekommen, so verband man abermals eine Gasbürette mit dem Apparate und fing 100 ccm des Gases auf. Bei der Behandlung mit Pyrogallol erwies sich der Sauerstoffgehalt zunächst als gering. Nachdem der Versuch einige Zeit im Gange war, fing man abermals 100 ccm Gas auf und bestimmte den Sauerstoffgehalt, der nun bedeutend grösser war, da die Reaction schon lebhafter wurde. Dieses Auffangen von je 100 ccm wurde bei einem Versuche drei- bis viermal vorgenommen und die jedesmalige Menge des absorbierten Sauerstoffs notirt.

Zu Anfang eines jeden Versuches wurde das Gas rasch durch den Apparat geleitet, sodass 100 ccm etwa im Zeitraum einer Minute aufgefangen wurden. Dies hatte den Zweck, zu verhüten, dass etwa eine kleine Menge Sauerstoff durch Nebenreactionen verloren ging. Später wurde die Geschwindigkeit des Gasstromes soweit gemässigt, dass 100 ccm etwa in 15 Minuten aufgefangen wurden.

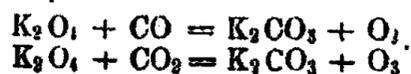
War einmal eine deutlich messbare Menge Sauerstoff constatirt, so wurde der Versuch abgebrochen.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

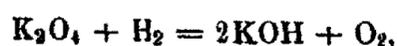
Substanz.	Erhitzt		Erhitzt		Erhitzt		im Kohlenoxydstrom.	im Kohlenoxydstrom.	im Kohlenoxydstrom.	
	im Luftstrom.	im Wasserstoffstrom.	im Wasserstoffstrom.	im Wasserstoffstrom.	im Kohlenoxydstrom.	im Kohlenoxydstrom.				
	Frenzel.	Fritz.	Frenzel.	Fritz.	Frenzel.	Fritz.	Frenzel.	Fritz.	Fritz.	
Kaliumpermanganat	Im Anilindampf nichts. Im Diphenylaminidampf reichliche Sauerstoffabgabe 20 ccm.	Giebt erst im Naphthalindampf Sauerstoff ab. I. 3 ccm. II. 8 ccm.	Im Anilindampf 10 ccm.	Im Anisoldampf 0.6-1 ccm Sauerstoff. Temperaturerhöhung 30. Im Anilindampf 1.8-30 ccm Sauerstoff unter Erhitzen. Temp. Erhöhung 170°.	Im Anilindampf Sauerstoffabgabe 0.2-1 ccm. Temp. Erhöhung 20.	—				
Silberoxyd.	Im Naphthalindampf nichts.	Sauerstoffabgabe bei 250°.	Im Naphthalindampf 3.6-10 ccm.	Im Wasserdampf 4 ccm Sauerstoff. Temperatur 300°.	Bei gewöhnlicher Temperatur Reduction.	Bei gewöhnlicher Temperatur bis 300° Sauerstoffabgabe 4-10 ccm.	Bei gewöhnlicher Temperatur bis 300° Sauerstoffabgabe 4-10 ccm.	Bei gewöhnlicher Temperatur bis 300° Sauerstoffabgabe 4-10 ccm.	Bei gewöhnlicher Temperatur bis 300° Sauerstoffabgabe 4-10 ccm.	—
Kaliumsuperoxyd.	—	Giebt beim Weichwerden des Glases im Silbergefäß erhitzt keinen Sauerstoff ab.	Von 300° an geringe Mengen von Sauerstoff. Im Kupferrohr, im Schwefeldampf 3-mal Explosion. 16.8 ccm.	Erst im Schwefeldampf 4-12 ccm (Silbergefäß).	Im Schwefeldampf 6-4 ccm.	Im Schwefeldampf 4-11 ccm (Silbergefäß).	Im Schwefeldampf 4-11 ccm (Silbergefäß).			
Bleisuperoxyd u. Baryumsuperoxyd.	Im Diphenylaminidampf nichts.	—	Im Diphenylaminidampf nichts, aber starke Reduction.	—	—	—	—	—	—	—

Versuche mit BaO<sub>2</sub> blieben resultatlos.

Kaliumsuperoxyd, welches im Luftstrome beim Weichwerden des Glases keinen Sauerstoff liefert, giebt sowohl im Wasserstoff- als im Kohlenoxyd- und Kohlensäure-Strom beim Siedepunkte des Schwefels sehr bemerkbare Mengen des Gases ab. In den letzteren beiden Fällen ist die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd ausgeschlossen; die Sauerstoffentwicklung erscheint als Folge der Bildung von Kaliumcarbonat:



Es liegt daher auch kein Grund vor, bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kaliumsuperoxyd eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen; der Vorgang findet seine Erklärung durch die Gleichung:



welche der ersteren der beiden obigen Gleichungen genau entspricht. — Man kann sich die Einwirkung des Kohlenoxyds und Wasserstoffs natürlich auch in zwei Phasen zerlegt denken, deren erste in der Reduction des Kaliumsuperoxyds zu Kaliumoxyd bestehen würde, während in der zweiten die Umsetzung zu Kaliumcarbonat bezw. Kaliumhydroxyd erfolgen müsste. Einen bestimmten Anhalt für einen solchen Vorgang bieten die Versuche aber nicht. Auffallenderweise ist die Energie der Reaction bei Kohlensäure grösser, als bei den beiden reducirenden Gasen.

Silberoxyd beginnt sich im Luftstrome bei 250° unter Sauerstoffabgabe zu zersetzen. Im Wasserstoffstrome erfolgt die Reduction unter Sauerstoffentwicklung beim Siedepunkte des Wassers, im Kohlenoxydstrome schon bei gewöhnlicher Temperatur. In beiden Fällen stieg die Temperatur eines in das Silberoxyd eingesenkten Thermometers auf 300°, also erheblich über die Zersetzungstemperatur der Verbindung. Die Abgabe von Sauerstoff ist also hier einfach eine Folge der durch die Reduction entwickelten Wärme. Während ein Theil des Silberoxyds durch den Wasserstoff bezw. das Kohlenoxyd reducirt wird, zerfällt ein anderer Theil lediglich in Folge der aufgenommenen Reactionswärme.

Das Kaliumpermanganat wurde im feingepulverten Zustande und bei 120° getrocknet angewendet; aufbewahrt wurde es im Vacuum-exsiccator. Die Ergebnisse sind den beim Silberoxyd erhaltenen ähnlich. Im Luftstrome wurde Sauerstoffabgabe erst im Naphtalindampfe (218°) constatirt. Im Wasserstoffstrome dagegen begann sie schon im Anisoldampfe (155°). Sie war aber bei dieser Temperatur nur gering und das Thermometer zeigte nur eine Erhöhung von 3°. Im Anilindampfe dagegen (182°) erhitzte die Substanz sich bis zum Glühen und die Sauerstoffentwicklung war bedeutend. Das ein-

gesenkte Thermometer stieg über 300°, das Thermometerglas war von dem gebildeten Alkali stark angegriffen; das Kaliumpermanganat war vollständig reducirt. Bei diesem Versuche traten auch Knallgasexplosionen auf. Im Kohlenoxydstrome ist die Reduction bei der Temperatur des Anilindampfes und dementsprechend auch die Temperaturerhöhung nur gering. — Auch beim Kaliumpermanganat erklärt sich also das Auftreten von Sauerstoff dadurch, dass die Substanz durch die bei der Reduction eines Theils entwickelte Wärme mehr oder weniger weit über ihre gewöhnliche Zersetzungstemperatur erhitzt wird.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

451. Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung von Buttersäure in Isobuttersäure<sup>1)</sup>.

[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingegangen am 28. October.)

In der chemischen Section der Frankfurter Naturforscherversammlung 1896 fand im Anschluss an einen Vortrag von Curtius, eingeleitet von E. Fischer, eine Discussion über abnorm verlaufende chemische Reactionen stickstoffhaltiger Körper statt. In dieser wies ich darauf hin, dass auch bei stickstofffreien Substanzen äusserst schwer erklärliche, abnorm verlaufende Reactionen eintreten, unter welchen mir besonders bemerkenswerth erschienen die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, die Umwandlung des Pinakons in Pinakolin und endlich die Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure, über welche Erlenmeyer sen. im Jahre 1876 berichtete<sup>2)</sup>. Wie wohl die meisten Lehrer der Chemie, bewahrte er in seiner Unterrichtssammlung eine zugeschmolzene Röhre, welche eine gesättigte Lösung von buttersaurem Calcium enthielt. Diese wurde jedes Jahr einmal in der Vorlesung auf 100° erwärmt, um die auffallende Erscheinung der Abscheidung des Salzes aus der Lösung in der Hitze zu zeigen. Nach mehreren Jahren gelang die Reaction nicht mehr gut, nach 10 Jahren garnicht mehr und eine Untersuchung führte Erlenmeyer zu dem Ergebnisse, dass  $\frac{1}{12}$  bis  $\frac{1}{10}$  des Salzes in das isobuttersaure Salz übergegangen sei.

<sup>1)</sup> Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte in Braunschweig, vorgetragen von R. Meyer.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 181, 126.

Mein Hinweis auf diese schwer verständliche Reaction veranlasste eine sehr lebhafte Debatte, in welcher die Erscheinung von Einigen stark angezweifelt wurde. Verschiedene Lehrer der Chemie theilten ihre Erfahrungen in der Sache mit, welche sehr von einander abwichen.

Während ich beobachtet habe, dass die Erscheinung nach 5—6 Jahren stark abnimmt, sodass ich stets nach einigen Jahren die Füllung der Röhre erneuere, haben Andere selbst in 10 Jahren gar keine Abnahme, Andere eine starke Abnahme beobachtet. Im Laufe der Debatte wurde ferner darauf hingewiesen, dass es nicht erwiesen sei, dass Erlenmeyer's Salz nicht von Anfang an etwas isobutyrylhaltig gewesen sei, dass die Röhre und die Lösung nicht sterilisirt waren und dass daher die Umwandlung durch Bacterien bewirkt sein könne, dass das Glas angegriffen sein könne und so in Auflösung gegangene Natriumsalze die Abnahme der Erscheinung bedingen könnten; und anderes mehr.

Zum Schlusse der lebhaften Discussion wurde auf Vorschlag A. von Baeyer's drei anwesenden Fachgenossen, den Collegen Eykman, Ed. Buchner und mir der Auftrag ertheilt, die Frage zu prüfen und der nächsten Versammlung über ihre Ergebnisse Bericht zu erstatten. Ich habe mich dieser Aufgabe gemeinschaftlich mit Hrn. cand. Hutzler unterzogen, und wir berichten im Folgenden über die Ergebnisse.

#### Abkürzung der Versuchszeit.

Eine vollkommen genaue Wiederholung von Erlenmeyer's Versuch ist nicht möglich, da dieselbe 10 Jahre erfordern würde. Wir beschliessen daher zunächst zu versuchen, ob sich nicht die Länge der Versuchszeit durch mässiges Erwärmen ersetzen lasse.

Dies hat schon Erlenmeyer versucht, welcher indessen bei 8-tägigem Sieden der Lösung nichts erreichte.

Es gelang uns dies indessen ganz gut durch Tag und Nacht ununterbrochenes Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr während 6 Monaten auf 100°. Die Erscheinung ist dann ganz dieselbe, die klare Flüssigkeit, welche sich anfangs bei 100° mit einem dicken Krystallbrei erfüllte, verlor diese Eigenschaft mehr und mehr und nach 6 Monaten blieb sie in der Hitze völlig klar. Es war also eine Erscheinung eingetreten, welche, wenigstens dem Ansehen nach, mit der von Erlenmeyer beschriebenen völlig übereinstimmte.

#### Beantwortung der Vorfragen.

Vor allem musste geprüft werden, ob:

1. das angewandte Salz völlig rein und frei von Isobutyryl war,
2. ob die Lösungen und die Röhren vollkommen frei von organischen Keimen waren,
3. ob das Glas bei den Versuchen angegriffen wurde.

1. Die verwandte Säure war reinste Buttersäure aus Aethylbutyrat von Kahlbaum. Um zu prüfen, ob sie in der That vollständig frei von Isobuttersäure war, stellten wir aus 10 g Buttersäure, 5.23 g Alkohol und 5.3 g Schwefelsäure den Aethylester dar. Der nach der üblichen Methode gereinigte und getrocknete Ester siedete vollständig zwischen 119—120°, war als zweifellos frei von dem Isomeren, dessen Sdp. bei 110° liegt.

100 g der reinen Buttersäure wurden nun in wässriger Lösung mit reinem gefälltem Calciumcarbonat neutralisirt, nach Entfernung des überschüssigen Carbonats, das Salz durch Eindampfen gewonnen und durch wiederholte Abscheidung aus siedendem Wasser rein in Form von glänzenden, dünnen Blättern erhalten. Etwa doch vorhandene, geringe Mengen von Isobutyrat hätten hierbei in Lösung bleiben müssen.

ad 2. Zum Zwecke der Sterilisation wurde alles zur Verwendung kommende Wasser andauernd ausgekocht, die nöthigen Gefässe andauernd mit siedendem Wasser behandelt und durch sterilisirte Baumwolle verschlossen. In einem derartigen Gefässe stellten wir durch anhaltendes Schütteln des durch Auswaschen mit siedendem Wasser ebenfalls desinficirten buttersauren Kalkes mit der annähernd aus den Löslichkeitsverhältnissen desselben berechneten Menge keimfreien Wassers gesättigte Lösungen des Salzes her und füllten sie in Bombenrohre, nachdem diese durch mehrstündiges Ausglühen sterilisirt und bis zum Gebrauche mit sterilisirter Watte verschlossen worden waren.

ad 3. Als Material für Bombenrohre wählten wir, um die Einwirkung der Lösung möglichst zu erschweren, schwer angreifbares Kaliglas; in fünf solche Röhren eingeschmolzen, erhitzen wir die gesättigten Lösungen bis, wie schon erwähnt, dieselben nach 6 Monaten keine Abscheidung in der Wärme mehr zeigten.

Der Rohrinhalt war klar, jedoch bemerkte man, dass sich in den Röhren ein ziemlich starker Bodensatz von krystallinischer Beschaffenheit gebildet hatte; nach dem Entleeren der Röhren zeigte sich das Glas derselben stark angegriffen. Der Bodensatz erwies sich als Calciumsilikat; seine Menge betrug 0.3602 g in einer Bombenröhre.

Aus einer leeren Röhre wurde durch Ausschütteln mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung, mässiges Glühen und Extraction des Glührückstandes mit Salzsäure 0.2072 g Kieselsäureanhydrid erhalten.

Da das Calciumsilikat sich jedenfalls durch Umsetzung des buttersauren Calciums mit Alkalisilikat aus dem Bombenglas gebildet hatte, so führten wir eine Alkalibestimmung des Röhreninhaltes aus.

5 ccm der Lösung wurden mit reinem Ammoniumoxalat gefällt, die filtrirte Lösung eingedampft und geglüht. Der Glührückstand betrug 0.0181 g, was einem Gesamttalkalicarbonatgehalt der ganzen 90 ccm

betragenden Lösung von 0.3958 g entspricht. Der Flammenfärbung zufolge war der Rückstand hauptsächlich Kaliumcarbonat neben wesentlichen Mengen von Natriumcarbonat.

Versuche mit künstlichen Mischungen von 9 Theilen normalem und 1 Theil isobuttersaurem Calcium.

Bevor wir an die Untersuchung unserer Rohre gingen, mussten wir uns überzeugen, ob und in welcher Weise es möglich ist, aus Mischungen von Calciumbutyrat mit  $\frac{1}{12}$ - bis  $\frac{1}{10}$ -Isobutyrat — wie Erlenmeyer solche bei seinen Versuchen erhalten zu haben annimmt — das letztere nachzuweisen. Erlenmeyer hat die Salze durch Krystallisation getrennt und daraus einmal ein Salz isolirt, dessen Krystallwassergehalt auf den des Isobutyrates stimmt. Dies ist der einzige analytische Beweis für das Vorliegen der Isobuttersäure in seinen Versuchen. Ausserdem weist Erlenmeyer auf das Aussehen der Krystalle und ihre Eigenschaft zu verwittern hin, sowie auf die »so sehr charakteristische Form« des daraus dargestellten Silbersalzes. Wir haben uns durch eine grosse Reihe von Versuchen überzeugt, dass dieser einzige Versuch nicht als beweisend angesehen werden kann. Normalbutyrat enthält 7.75 pCt., Isobutyrat 29.60 pCt. Wasser. Es gelang nun aber auf keine Weise, aus einer solchen, absichtlich hergestellten Mischung nach der Angabe von Erlenmeyer ein Salz zu isoliren, welches auch nur annähernd den hohen Wassergehalt des Isobutyrates zeigte.

Bei den Versuchen verfahren wir in folgender Weise: 9 g normal- und 1 g iso-buttersaures Calcium wurden in kaltem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum eingedampft, wobei sich der grösste Theil des Calciumbutyrates abschied; derselbe wurde heiss filtrirt. Um die Abscheidung des letzteren thunlichst zu vervollständigen, überliessen wir die erhaltene, klare Lösung nicht direct der Krystallisation, sondern suchten ihren Gehalt an Isobutyrat noch dadurch anzureichern, dass wir sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampften, das abgeschiedene Salzgemisch wieder mit kaltem Wasser aufnahmen und aus dieser Lösung nochmals einen Antheil normalen Salzes auf dem Wasserbade abschieden. Die jetzt erhaltene, heiss abgesaugte Lösung lieferte nach 24-stündigem Stehen im Vacuum-Exsiccator blättrige Krystalle. Wegen der Eigenschaft des isobuttersauren Calciums, sein Wasser sehr leicht zu verlieren, wurden die abgesaugten Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft getrocknet. Die Menge — 0.2430 g — übertraf die von Erlenmeyer erhaltene — 0.0867 g — beträchtlich. Die Wasserbestimmung, ausgeführt durch Erhitzen im Trockenschranke auf 110°, ergab jedoch einen Wasserverlust von nur 15.33 pCt., während der

Gehalt des isobuttersauren Calciums 29.60 pCt. ist. Die Krystallisation stellte eine Mischung beider Butyrate mit überwiegendem Gehalt an normalem Salze — Wassergehalt 7.75 pCt. — dar. Durch Umkrystallisiren wurde der Gehalt der Krystallisation an Wasser nur minimal erhöht (15.63 pCt.).

Der Versuch wurde in genau gleicher Weise noch mehrmals angestellt, lieferte aber noch weniger befriedigende Resultate, als beim ersten Mal; die Gehalte, die sich bei einzelnen Bestimmungen ergaben, betragen nur immer ca. 10 pCt.; 15 pCt. wurden bei keiner folgenden Wasserbestimmung mehr erhalten, dagegen:

9.75 pCt.,  
9.006 »  
11.17 »  
10.60 »

Erlenmeyer hatte gefunden, dass seine Mutterlaugen nach Abscheidung des reinen isobuttersauren Calciums bei weiterem Verdunsten hauptsächlich Krystalle von normalbuttersaurem Salze lieferten. Dieses Resultat bestätigten unsere Versuche. Wir erhielten bei weiterem Stehen der Mutterlaugen der ersten Krystallisationen im Vacuumexsiccator nur mehr Krystalle von den Wassergehalten 8.02, 8.11, 7.86 pCt.

Es lag die Vermuthung nahe, dass das isobuttersaure Calcium aus der concentrirten Lösung mit geringerem Wassergehalt sich abscheide; aber einerseits deutete die Form der Krystalle die nicht Nadeln, sondern glänzende prismatische Blättchen waren, schon auf das normale Salz, andererseits wurde der Wassergehalt durch Umkrystallisiren nicht wesentlich geändert.

Da möglicherweise auch das Vacuum einen Einfluss auf die Krystallisation haben konnte, liessen wir die Lösungen bei weiteren Versuchen im luftgefüllten Exsiccator krystallisiren, ohne jedoch ein Product mit höherem Wassergehalt zu erzielen (9.34 pCt. und 10.49 pCt.).

Hieraus schien hervorzugehen, dass sich das isobuttersaure Calcium zum grossen Theil in der Wärme mit dem normalbuttersauren Salz abscheidet; die Untersuchung der in der Wärme zuletzt abgeschiedenen Antheile des buttersauren Calciums erwies die Richtigkeit dieser Annahme; wir fanden den Wassergehalt zu 9.66 pCt., also annähernd eben so hoch wie den der Krystallisation im Exsiccator, während Normalbutyrat nur 7.75 pCt. Wasser enthält.

Wir versuchten dann, isobuttersaures Calcium aus den Mischungen dadurch zu erhalten, dass wir aus den gesättigten Lösungen durch Erhitzen normales Salz nicht möglichst reichlich, sondern nur einen mässigen Antheil abschieden; die Lösung wurde nicht in einer offenen Schale, sondern in einem engen Becherglas auf dem Wasserbade er-

hitzt, und filtrirt, nachdem die heiss abgeschiedenen Antheile ca. die Hälfte der Menge der ursprünglichen Mischung betragen. Die filtrirte Lösung, ohne Weiteres im Exsiccator der Krystallisation überlassen, lieferte nach einander, jeweils nach 24 Stunden, eine Reihe von Abscheidungen die unter dem Mikroskop sämmtlich die gleiche prismatische Krystallform, wie alle früheren Proben und ziemlich übereinstimmenden Wassergehalt zeigten:

I. Probe mit	9.76 pCt.
II. » »	10.91 »
III. » »	9.85 »
IV. » »	9.40 »
V. » »	8.64 »

Die letzte Mutterlauge lieferte ziemlich reines Normalsalz mit 8.18 pCt. Wasser; ebenso waren die heiss abgeschiedenen Antheile in diesem Falle ziemlich frei von Isobutyrat; Wassergehalt 8.20 pCt.

Eine sorgfältige Wiederholung dieses letzteren Versuches hatte gleichfalls im Wesentlichen denselben Erfolg wie früher. Wir fanden folgende Wassergehalte:

heiss abgeschiedene Antheile . . . . .	7.98 pCt.
I. Krystallisation . . . . .	10.11 »
II. » . . . . .	10.71 »
III. » . . . . .	11.30 »
IV. » . . . . .	9.09 »
V. » . . . . .	8.37 »

Die Menge des aus der letzten Mutterlauge krystallisirenden Salzes war in diesem Fall zu minimal für eine Wasserbestimmung.

Es ist somit durch eine grosse Reihe von Versuchen dargethan, dass eine Trennung von 9 Theilen Calciumbutyrat und 1 Theil Isobutyrat durch fractionirte Krystallisation nicht gelingt. Wir kommen daher zu dem Schlusse, dass der genannte, einzige positive Versuch von Erlenmeyer auf einer Zufälligkeit beruht, dass in Wahrheit nicht Isobutyrat isolirt wurde, sondern durch einen Zufall diese einzige Krystallwasserbestimmung gerade auf das Isobutyrat stimmte.

**Beweis, dass in unserem erhitzten Rohre Isobutyrat nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war.**

Da wir nach dem Vorausgegangenen den von Erlenmeyer eingeschlagenen Weg zur Untersuchung der erhitzten Röhren nicht gehen konnten, so handelte es sich für uns zunächst darum, eine exacte Methode zum Nachweis kleiner Mengen von Iso- neben Normal-Buttersäure zu finden; es wurde eine solche an künstlichen Mischungen ausprobiert.

Die zunächst in Aussicht genommene Trennung der beiden Säuren als Ester glückte nicht, da das dargestellte Estergemisch bei so geringem Antheil an Isobutyrat durch fractionirte Destillation nicht zu trennen ist.

Ein weiterer Versuch der Trennung als Anilide, der darauf fusste, dass bloss das Iso-, nicht aber das Normal-Butyranilid in heissem Wasser löslich ist, schlug ebenfalls fehl, weil es sich erwies, dass die Anwesenheit des ersteren die Löslichkeit des letzteren bedeutend beeinflusst, sodass beide als ein untrennbares Gemisch (Schmp. 88°) aus wässriger Lösung krystallisiren.

Sodann versuchten wir nach Popoff<sup>1)</sup> durch Oxydation mit unzureichenden Mengen wässriger, 5-procentiger Chromsäurelösung Isobuttersäure in Aceton zu verwandeln, während gleichzeitig die Normalbuttersäure verbrannt werden sollte.

Die Ausbeute an Aceton wird von Popoff schon als sehr gering geschildert und der Versuch belehrte uns, dass aus einem Gramm Calciumisobutyrate bei 18-stündigem Erhitzen in der Bombe mit der für die Acetonbildung berechneten Menge 8-procentiger Chromsäurelösung und etwas verdünnter Schwefelsäure, nicht so viel Aceton gebildet wurde, dass wir dasselbe im Reactionsproduct nachweisen konnten.

Diese Methode war also für unsere Zwecke, wo es sich ja nur um den Nachweis sehr geringer Mengen von Isobuttersäure handeln konnte, unbrauchbar. Zum Ziele gelangten wir endlich unter Benutzung der Beobachtung Richard Meyer's, dass die Isobuttersäure durch Oxydation in krystallisirte Acetonsäure übergeführt wird.

#### Trennung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Nach Richard Meyer<sup>2)</sup> liefert Isobuttersäure durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Acetonsäure, während Normalbuttersäure nahezu vollständig in Kohlensäure und geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren verwandelt wird. Berthelot<sup>3)</sup> fand auch Oxalsäure und Bernsteinsäure unter den Oxydationsproducten.

Die Acetonsäure ist eine prismatisch krystallisirende Substanz vom Schmp. 78.5° von eigenartigem, an Kräuterkäse erinnerndem Geruch; die bei vorsichtigem Erhitzen bei 50° sublimirt und äusserst löslich in Wasser ist, sodass sie an der Luft allmählich zerfliesst; durch ganz geringe Mengen von Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt sehr bedeutend erniedrigt; specifisch für sie ist die Eigenschaft, aus ätherischer Lösung in concentrirten Nadeln zu krystallisiren

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 4.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 219, 240.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. Supplement 6, 184.

und ein sehr schwerlösliches Zinksalz zu bilden, dessen man sich zu ihrer Abscheidung bedient.

Die Oxydation mit Permanganat schien nach diesem sehr geeignet zur Erkennung der Isobuttersäure neben Normalbuttersäure. Wir verfahren in folgender Weise genau nach den Angaben von Richard Meyer:

Das Gemenge wasserfreier Butyrate (1 Isobutytrat auf 9 Butyrat) wurde mit der  $16\frac{1}{2}$ -fachen Menge reiner verdünnter Natronlauge vom spec. Gewicht 1.25 verrieben und während 4 Stunden mit 4-procentiger Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Diese wurde zugegeben in der Weise, dass man mit dem Zusatz einer neuen Probe immer bis zur Entfärbung der vorher zugesetzten Menge wartete; die Reaction war beendet, wenn etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge aus Permanganat zugesetzt war. Nachdem die grün gefärbte Lösung mit etwas Alkohol entfärbt, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd abfiltrirt und heiss ausgewaschen worden war, neutralisirten wir genau mit verdünnter Schwefelsäure und dampften zur Fällung der Acetonsäure mit Zinksulfatlösung ein.

Hierbei schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von ansehnlicher Menge aus, der abfiltrirt wurde. Wir zersetzten denselben mit Salzsäure und ätherten die saure Lösung gründlich aus; beim Verdampfen des Aethers blieb ein ziemlicher Rückstand, der indessen die charakteristischen Formen der Acetonsäure noch nicht zeigte. Der stark saure Geschmack desselben, sowie der Schmp.  $98^{\circ}$  wiesen auf Oxalsäure, was die Prüfung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung bestätigte.

Zur Abscheidung der Oxalsäure lösten wir den Rückstand in Wasser und fällten mit reinem Chlorcalcium; die filtrirte Lösung wurde nochmals ausgeäthert, und nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb Acetonsäure in den bekannten, concentrisch gruppirten Nadeln mit allen Eigenschaften, die R. Meyer und Markownikoff an ihr feststellten. Ausbeute 0.3 g.

Bei später wiederholten Versuchen wurde der Zinksulfatniederschlag direct in verd. Salzsäure gelöst, die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und dadurch die Oxalsäure entfernt; die filtrirte Lösung lieferte durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers die Acetonsäure; die erhaltenen Mengen dieser schwankten zwischen 0.3 und 0.35 g. Somit waren wir endlich im Besitze eines sicheren Verfahrens, um 1 Th. isobuttersaures Calcium neben 9 Th. buttersaurem Calcium unzweideutig nachzuweisen. Wir schritten nunmehr zur

#### Untersuchung der erhitzten Röhren.

Der Inhalt einer Bombenröhre (18 g festes Salz enthaltend) wurde in einem Becherglas erwärmt, wobei sich noch etwas Normalbutyrat

abscheiden liess, die Lösung dann eingedampft und der getrocknete Rückstand in genau der eben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Wir erhielten jedoch absolut keine Acetonsäure, sondern es hinterblieb, nach Entfernung der Oxalsäure, schliesslich eine Spur zähflüssigen, unansehnlichen Rückstandes, der keine der Eigenschaften der Acetonsäure besass.

Da die Oxydation mit Permanganat bei den künstlichen Mischungen stets mit gutem Erfolg angewandt worden war, so ist das Resultat der Untersuchung der erhitzten Röhren nur dadurch zu erklären, dass in diesen nachweisbare Mengen von Isobutyrat nicht gebildet worden sind. In dieser Ansicht bestärkt wurden wir noch durch die Bestimmung des Wassergehaltes des erhitzten Salzes. Derselbe betrug 7.91 pCt., was ziemlich genau auf normal buttersaures Calcium mit dem theoretischen Gehalte 7.75 pCt. stimmt.

#### Welches ist die Ursache der Erscheinung?

Erlenmeyer erklärt sich die Erscheinung, dass seine Röhre beim Erwärmen keine Abscheidung mehr lieferte, wie gesagt dadurch, dass die seiner Untersuchung zufolge gebildeten  $\frac{1}{19}$  —  $\frac{1}{10}$  Isobutyrat im Stande sind, den Rest des Normalbutyrates in der Wärme in Lösung zu halten. Die Richtigkeit dieser Annahme war äusserst leicht experimentell zu prüfen. Wir stellten durch Verreiben einer Mischung von 1 Theil iso- und 9 Theilen normal-buttersaurem Calcium mit kaltem Wasser eine gesättigte Lösung her und erhitzten diese, in einer Röhre eingeschmolzen, in siedendem Wasser. Die Ausscheidung war zwar verringert, aber durchaus nicht aufgehoben. Wir suchten dies durch successiven Zusatz weiterer Mengen von Isobutyrat zu frisch dargestellten Mischungen zu erreichen, erhielten eine in der Wärme klare Lösung aber erst dann, als der Gehalt an Isobutyrat nahezu  $\frac{1}{6}$  der Gesamtmenge der Mischung betrug. Es ist dies ein weiterer Beleg dafür, dass in unserem Falle Isobutyratbildung nicht die Ursache der Erscheinung gewesen sein kann, da so beträchtliche Mengen wie  $\frac{1}{6}$  an Isobutyrat bei der Untersuchung nicht übersehen werden konnten.

Wir studirten sodann die Einwirkung von Kaliumsilicat auf eine gesättigte, erhitzte Calciumbutyratlösung, ein sehr naheliegender Versuch, nachdem im Vorausgegangenen constatirt worden war, dass das Glas der Bombenröhre durch eine heisse Butyratlösung sehr stark angegriffen wird. Es ergab sich, dass der Zusatz einiger Tropfen Kaliumwasserglas die Abscheidung besonders bei andauerndem Erhitzen sehr wesentlich verringert, während gleichzeitig Umsetzung unter Bildung eines Niederschlages von Calciumsilicat statt hat.

Eine kalt gesättigte Lösung von 9 Theilen Calciumbutyrat und 1 Theil Kaliumbutyrat zeigte sich dagegen beim Erwärmen absolut klar. Es ergibt sich also, dass das Verhalten der 6 Monate lang erhitzten Röhren durch Bildung von Kaliumbutyrat vollkommen befriedigend erklärt wird.

Indem bei lang dauerndem Erhitzen der Röhren mit gesättigter Lösung von buttersaurem Kalk, ein Theil dieses Salzes in buttersaures Kalium umgewandelt wird, erfährt die gesättigte Lösung des ersteren eine solche Verdünnung, dass sich beim Erwärmen kein buttersaures Calcium mehr ausscheidet. Wie schon Chevreul beobachtete, genügen nämlich sehr geringe Mengen Wassers, um die Ausscheidung einer gesättigten, erhitzten Butyratlösung zu hindern; wir fanden durch das Experiment, dass 2 ccm Wasser hinreichen, um die Abscheidung einer gesättigten Lösung von 5.2 g buttersaurem Calcium in 23 ccm Wasser, welche in normalem Zustande 1 g, d. h. 19.23 pCt. des Salzes beträgt, vollständig aufzuheben, während doch sonst 1 g buttersaures Calcium fast 5 ccm kalten Wassers zur Lösung erfordert. Die Fähigkeit, in der Hitze eine Ausscheidung zu liefern, kommt also nur sehr concentrirten Lösungen von Calciumbutyrat zu.

#### Schluss.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Umlagerung des normalbuttersauren Calciums sind wir zur Annahme gezwungen, dass der Befund Erlenmeyer's durch eine Täuschung veranlasst war. Wollte man selbst annehmen, dass der Zustand von Erlenmeyer's Röhren nach 10-jährigem Aufbewahren und öfterem kurzen Erhitzen von dem unserer Bomben nach halbjährigem Erhitzen trotz anscheinender äusserer Uebereinstimmung wesentlich verschieden war, was aber aller Wahrscheinlichkeit widerspricht, so hatte Isobutyryl auch in seinem Falle nicht vorgelegen, denn wir haben im Vorausgegangenen unzweifelhaft nachgewiesen, dass die einzige Methode, die er bei seiner Untersuchung anwandte, keinen Nachweis von 1 Theil Isobuttersäure neben 9 Theilen Normalbuttersäure gestattet.

Dagegen konnten wir zeigen, dass die Oxydation mit Permanganat, welche einen sicheren Nachweis so kleiner Mengen von Isobuttersäure neben Buttersäure erlaubt, bei unseren Röhren versagt. Unsere Röhren enthielten daher sicher keine, bezw. weniger, als ein Zehntel Isobuttersäure.

Andererseits glauben wir durch das Studium der Einwirkung gesättigter Calciumbutyratlösung auf das Glas die Erscheinung, dass eine solche Lösung nach längerer Zeit die Fähigkeit verliert, in der Hitze Theile des gelösten Salzes auszuscheiden, genügend erklärt zu haben.

Um die Frage bezüglich der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure, soweit dieselbe nach dem Vorausgegangenen noch zweifelhaft erscheinen kann, noch ganz unzweideutig zu entscheiden, haben wir uns entschlossen, das Verhalten einer gesättigten Calciumbutyratlösung bei halbjährigem Erhitzen in einer Platinröhre, wo die Möglichkeit der Kaliumbutyratlösung nicht gegeben ist, zu studiren. Ein diesbezüglicher Versuch ist bereits im Gange und werden wir zu geeigneter Zeit über das Ergebniss der Untersuchung Bericht erstatten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

452. A. Hantzsch und K. Danziger: Ueber Diazocyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 20. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die folgende Untersuchung berichtet über zahlreiche, neue, isomere Diazocyanide, von denen bisher nur je zwei Repräsentanten (*p*-Chlor- und *p*-Nitro-Derivate) von Hantzsch und O.W. Schultze<sup>1)</sup> isolirt worden waren; sie bestätigt zugleich unsere Ansicht von der Structuridentität beider isomerer Reihen gemäss der Formel  $R.N:N.CN$  und von ihrer Stereoisomerie gemäss den Configurationen:

1)  $\begin{array}{c} R.N \\ \vdots \\ CN.N \end{array}$ , Syn- oder Normale Diazocyanide, primär gebildet, labil, tiefschmelzend, direct in Stickstoff und Cyanbenzole (Nitrile) zersetzlich, leicht kuppelnd.

2)  $\begin{array}{c} R.N \\ \vdots \\ N.CN \end{array}$ , Anti- oder Iso-Diazocyanide, secundär durch Umlagerung entstehend, stabil, hochschmelzend, nicht direct zersetzlich und nicht oder nur schwer kuppelnd.

Die gegnerische Ansicht von der Structurisomerie der beiden Reihen gemäss den Formeln:

1.  $R.N.CN$  Normale oder Diazoniumcyanide,

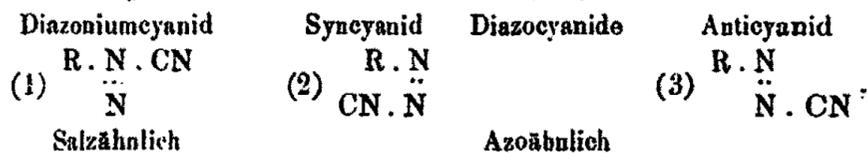
$N$

2.  $R.N:N.CN$  Iso- oder echte Diazocyanide, war bisher nur indirect widerlegt worden; erstens dadurch, dass die normalen Diazocyanide,  $R.N_2.CN$ , trotz der Natur des Diazoniums

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 666.

als »zusammengesetztes, ammoniumähnliches Metall«<sup>1)</sup> in keinem Punkte dem  $H_4N.CN$  oder  $K.CN$  gleichen und zweitens dadurch, dass sie in allen wesentlichen Punkten (farbige Beschaffenheit, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Flüssigkeiten, Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren) den Iso-Diazocyaniden gleichen.

Wir haben nun den directen Beweis für unsere Ansicht, der in der Isolirung aller drei Isomeren  $R.N_2.(CN)$  bestehen würde:



wenigstens theilweise erbringen können. Feste Diazoniumcyanide liessen sich allerdings nicht isoliren, und zwar theils wegen ihrer Zersetzlichkeit, theils wegen ihrer leichten Isomerisirbarkeit zu Syndiazocyaniden. Jedoch lassen sich, wie in einer ausführlichen Experimentaluntersuchung über das Diazonium später gezeigt werden wird, wenigstens wässrige Lösungen von Diazoniumcyanid herstellen, die alle vorausgesagten Eigenschaften der Lösungen von Alkalicyaniden besitzen, die sich jedoch, ähnlich dem Uebergange von Diazoniumsalzen in Syndiazotate durch Alkali, sehr leicht zu Syndiazocyaniden isomerisiren. Gerade durch diese Alkaliempfindlichkeit wird aber auch die Isolirung des reinen festen Diazoniumcyanids unmöglich gemacht; denn  $C_6H_5.N \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{N}}.CN$  müsste wie  $H_4N.CN$  oder  $K.CN$  hydrolytisch gespalten sein und

<sup>1)</sup> Ann. von A. Hantzsch. Der einzige Punkt, in dem zufolge meiner Mittheilung über »Diazoniumverbindungen und normale Diazoverbindungen« (diese Berichte 28, 1741) die Diazoniumsalze von den entsprechenden Alkalisalzen angeblich wesentlich abweichen, sollte darin bestehen, dass die aus Diazoniumchloriden und Silbercarbonat erhältlichen Lösungen von Diazoniumcarbonaten nicht nur nicht von Baryumchlorid, sondern auch nicht von Barythydrat gefällt wurden. Diese Angabe war zwar für den betreffenden Einzelfall richtig, ist aber nicht als principielle Verschiedenheit von Diazoniumcarbonat und Alkalicarbonat zu deuten. Denn diese Diazoniumcarbonatlösungen enthalten, wie ich zeigte, zufolge der Analyse auch Bicarbonat. Wie nun ein genauer Vergleich mit Alkalibicarbonatlösungen von annähernd gleicher Concentration erwiesen hat, verhalten sich beide Lösungen gegen Baryumchlorid und Barythydrat genau gleich: Baryumchlorid fällt langsam beim Erwärmen, Barythydrat fällt fast augenblicklich Baryumcarbonat. Somit ist die Analogie zwischen Diazonium- und Alkali-Salzen nunmehr wirklich vollständig: das Diazonium ist wirklich ein »zusammengesetztes Alkalimetall« im statischen Zustand, was natürlich, wie wiederholt werde, mit seiner geringen Beständigkeit (Umwandlung zu Syndiazo in alkoholischer Lösung) nicht zu verwechseln ist.

alkalisch reagiren, dann aber autokatalytisch zu Syndiazocyanid isomerisirt werden. Es ist aber wenigstens geglückt, das den stereoisomeren Diazocyaniden structurisomere Diazoniumcyanid in Verbindung mit Cyansilber, also in Form von Diazonium-Silbercyaniden  $\text{RN}_2 \cdot \text{CN} + \text{AgCN}$  in fester Form zu fixiren. Diese Salze sind in festem Zustand und in Lösung farblos, wasserlöslich, von neutraler Reaction und zersetzlich nach Art aller Diazoniumsalze; denn sie zerfallen in wässriger Lösung in Stickstoff, Blausäure, Phenol und Cyansilber, und, was vor allem wichtig ist, sie werden selbst durch Essigsäure augenblicklich zerstört — kurz, sie sind dem farblosen, wasserlöslichen, neutralen, durch Säure zersetzlichen Kalium-Silbercyanid völlig analog. Auch daraus folgt, wenn auch natürlich in beiden Salzen, entsprechend den Formeln  $\text{K} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2$  complexe, nicht additionelle Verbindungen vorliegen, dass doch die dem  $\text{K} \cdot \text{CN}$  entsprechende Componente  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{CN}$ , d. i. das freie Diazoniumcyanid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N}}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , dem Cyankalium ebenso ähnlich sein

sollte, als das Diazonium-Silbercyanid dem Kalium-Silbercyanid ähnelt. Zweitens lässt sich daraus sicher folgern, dass die normalen Diazocyanide nicht mit dieser Componente identisch sein können. Denn da das Doppelsalz schon durch Essigsäure Cyansilber abscheidet, und da andererseits normales Diazocyanid in Wasser nicht löslich und durch Essigsäure nicht zersetzlich ist, so sollte es bei dieser Zersetzung des Doppelcyanids unbedingt zugleich mit dem Silbercyanid ausfallen. Thatsächlich entsteht aber wasserlösliches Diazoniumacetat und freie Blausäure; d. i. das wirkliche Diazoniumcyanid wird also genau wie das Kaliumcyanid durch Säuren zersetzt; das säurestabile, freie, normale Diazocyanid kann also nicht identisch mit Diazoniumcyanid sein.

Die weitgehende Uebereinstimmung der normalen Diazocyanide mit den Isodiazocyaniden hat in chemischer Hinsicht noch durch ihr in der folgenden Arbeit zu behandelndes, gleichartiges Verhalten gegen Benzolsulfinsäure, in physikalischer Hinsicht zufolge der von Hrn. J. Traube freundlichst ausgeführten Bestimmungen durch den Nachweis fast gleich grosser molecularer Lösungsvolumina vervollständigt werden können, was auch für andere stereoisomere Verbindungen nach demselben Forscher gilt<sup>1)</sup>.

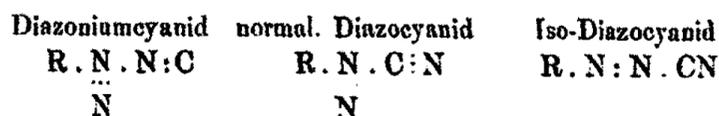
Aber auch die Unterschiede zwischen beiden Reihen (grössere Labilität und Isomerisationstendenz, leichtere Kuppelungs-

<sup>1)</sup> Nach Brühl (Zeitschr. phys. Chem. 21, 392) haben die beiden Dibrombenzoldiazocyanide  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$  allerdings verschiedene Molekularrefraction. Doch gilt dasselbe auch für Zimmt- und Isozimmt-Säure, also für zwei allerseits für stereoisomer angesehene Verbindungen, sodass der optischen Methode für den vorliegenden Fall keine Beweiskraft in irgend welchem Sinne zugesprochen werden kann.

fähigkeit und directer Zerfall der normalen Cyanide) sind, wie sich gerade durch die zahlreichen, neu dargestellten Diazocyanide erwiesen hat, nur gradueller und nicht principieller Art. Wie es einerseits auch direct kuppelnde Isocyanide giebt<sup>1)</sup>, so sind andererseits auch recht stabile, schwer isomerisierbare, schwer kuppelnde und schwer in Nitril übergehende, normale Cyanide aufgefunden worden, die sogar durch Salzsäuregas nicht verändert werden — kurz, die den isomeren Anticyaniden bis auf geringe Unterschiede zum Verwechseln ähnlich sind; Unterschiede, die sich gerade nur dadurch befriedigend erklären lassen, dass die normalen Cyanide als Synformen (1) weniger symmetrisch gebaute Molekeln von geringeren Energieinhalt darstellen, als die symmetrischeren Molekeln der Anticonfiguration (2):



Deshalb könnte auch die schematisch mögliche Formulierung der fraglichen Isomerie mit Hilfe von Nitril- und Isonitril-Formeln:



nur als ein neuer Versuch betrachtet werden, der Stereoisomerie der Diazokörper durch Strukturformeln auszuweichen, die mit dem Verhalten der betreffenden Stoffe, d. i. der normalen Diazocyanide, in Widerspruch stehen. Damit soll indess natürlich die Möglichkeit der ersten Formel für die Diazoniumcyanide um so weniger bestritten werden, als bekanntlich Nef für das Kaliumcyanid die Isocyanformel  $K \cdot NC$  wahrscheinlich gemacht hat.

Existenz und Bildung der Diazoniumcyanide und Diazoniumcyanid-Doppelsalze, sowie der Syndiazocyanide werden nun von folgendem Umstande beeinflusst: Diazonium-Ionen und Cyan-Ionen scheinen intact neben einander nur in saurer oder höchstens neutraler Lösung zu bestehen, also bei Abwesenheit von Hydroxylionen. In alkalischer Lösung erfolgt unter Verwandlung des fünfwerthigen Diazoniumstickstoffs in dreiwerthigen Diazostickstoff (ganz analog der Verwandlung des fünfwerthigen Ammoniumstickstoffs in dreiwerthigen Ammoniakstickstoff) der Uebergang der Diazoniumsalze in Diazoverbindungen, d. i. im vorliegenden Falle der Diazoniumcyanide in Syndiazocyanide, und dann tritt, ganz analog der Verwandlung von Rosanilinchlorhydrat in Hydrocyanrosanilin<sup>2)</sup>, auch bei

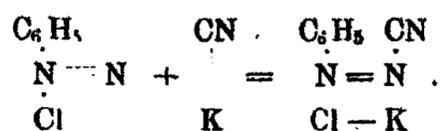
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 675.

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Jennings, diese Berichte 26, 2221.

der Verwandlung von Diazoniumchlorid und Syndiazoocyanid das nicht ionisierbare Cyan nicht an dasselbe Atom, an welchen das ionisierbare Chlor gebunden war, sondern an eine andere Stelle des Moleküls. Für die Reaction zwischen Diazoniumchlorid und Cyankalium gilt danach Folgendes:

Wird eine neutralisirte, also nicht mehr alkalisch reagierende Cyankaliumlösung mit einer Lösung von Diazoniumchlorid vermischt, so tritt gar keine wahrnehmbare Einwirkung auf. Es fällt also nicht das normale Diazocyanid aus, obgleich diese in Wasser nicht lösliche, farbige Substanz ausfallen müsste, wenn sie (nach gegnerischer Auffassung) Diazoniumcyanid wäre: die Lösung bleibt klar und farblos und enthält also insofern Diazoniumcyanid, als in ihr neben Diazoniumionen auch Cyanionen, obgleich nur in sehr geringer Menge, vorhanden sein müssen. Sowie man aber eine solche Lösung alkalisch macht (z. B. durch Kaliumcarbonat) oder, was auf dasselbe hinauskommt, sowie man mit der bekanntlich alkalisch reagierenden Cyankaliumlösung auf Diazoniumchlorid einwirkt, erfolgt die direct wahrnehmbare Reaction durch den Einfluss der Hydroxylionen: die Flüssigkeiten trüben sich und scheiden das farbige, wasserunlösliche Syndiazoocyanid (bezw. dessen secundäre Umlagerungsproducte) ab.

Die Zwischenphasen der Reaction entziehen sich natürlich in der Diazoreihe wie in der Fuchsinreihe einer directen Beobachtung und damit einer directen Formulirung. Beschränkt man sich structurell auf den Anfangs- und End-Zustand (Diazoniumchlorid und Syndiazoocyanid) und sterisch auf die Erklärung des Auftretens der Syncyanide, so ist die Reaction einfach so zu formuliren:



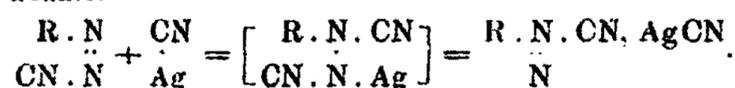
Die Reaction von Diazoniumchlorid mit Cyansilber verläuft deshalb etwas anders, als die mit Cyankalium, weil das primär anzunehmende Diazoniumcyanid, genau wie das Cyankalium, mit überschüssigem Cyansilber zu dem neutral reagirenden, complexen Doppeltcyanid zusammentritt und deshalb vor der Isomerisation zu Syndiazoocyanid geschützt wird.

So erfolgt hier die Reaction gemäss der Gleichung:



Man kann also nicht durch Anwendung gleichmolekularer Mengen von Diazoniumchlorid und Cyansilber etwa Diazoniumcyanide erhalten; denn alsdann bleibt die eine Hälfte des Diazoniumchlorids unverändert und die andere Hälfte erzeugt das Diazonium-Silbercyanid. Uebrigens bilden sich aus Diazoniumchloriden und Silbercyanid nicht nur die

Doppelsalze, sondern je nach den Bedingungen auch wechselnde Mengen von Syndiazocyaniden — wobei das Cyansilber also genau wie das Cyankalium wirkt. So erhält man beim Digeriren wässriger Diazoniumchloridlösungen mit überschüssigem Silbercyanid gelbes, die unlöslichen Silbersalze umhüllendes Syndiazocyanid, während in der klaren neutralen Lösung das Doppelsalz in fast reinem Zustande enthalten ist. Nimmt man das Digeriren in alkoholischer Lösung vor, so färbt sie sich durch das gebildete Syndiazocyanid intensiv gelb; alsdann lässt sich aber auch andererseits aus dem Filtrate der Silberhaloide das gebildete Diazoniumsilbercyanid durch Aether in Gestalt farbloser Krystalle ausfällen. Uebrigens lassen sich auch Syndiazocyanide durch anhaltendes Digeriren mit Cyansilber in alkoholischer Lösung — obgleich immer nur langsam und unvollständig — rückwärts in Diazonium-Silbercyanide verwandeln, eine Reaction, die der Umwandlung des *p*-Chlor-Syncyanids durch Quecksilberchlorid in das Diazonium-Quecksilberdoppelsalz entspricht und die sich vielleicht durch Annahme eines additionell gebildeten Zwischengliedes darstellen lassen könnte:



#### Einfluss der Constitution der Diazocyanide auf ihre Configuration.

Während die Eigenschaften der Diazoniumsalze bzw. Diazonium-Ionen nur wenig durch die in den Benzolkern eingetretenen Substituenten berührt werden, werden die Eigenschaften der stereo-isomeren Diazocyanide und namentlich die Stabilitätsverhältnisse der labilen Syndiazocyanide zufolge der vorliegenden systematischen Untersuchung je nach Natur und Stellung der Substituenten in ähnlicher Weise ziemlich stark beeinflusst, wie dies z. B. für die stereo-isomeren Oxime von A. Hantzsch und vor Kurzem auch für die stereoisomeren Diazosulfonate von Hantzsch und Schmiedel nachgewiesen worden ist.

A. Einfluss der Halogene. Alle negativen Gruppen machen die Synformen existenzfähig; d. i. im Gegensatz zu dem bisher nicht isolirbaren, gewöhnlichen Syndiazocyanid konnten bisher alle halogenisirten Derivate leicht dargestellt werden. Die Monosubstitutionsprodukte der Synreihe ordnen sich hinsichtlich ihrer Stabilität und Isomerisationstendenz in folgender Reihe:

- p*-Nitrosyncyanid: unbeständig, sehr leicht isomerisirbar,
- p*-Chlor » : beständiger, leicht isomerisirbar,
- p*-Brom » : beständig, ziemlich leicht isomerisirbar,
- o*-Brom » : sehr beständig, schwer isomerisirbar,
- m*-Brom » : unbeständig, nicht isomerisirbar.

Die labilen Cyanide werden also durch negative Gruppen in der Reihenfolge  $\text{NO}_2$ , Cl, Br, J (letzteres wirkt nicht wesentlich verschieden wie Br) haltbarer gemacht, und zwar anscheinend in *o*-Stellung noch mehr, als in *p*-Stellung, genau wie die entsprechenden labilen Diazosulfonate. Grosse Unbeständigkeit ist zwar in der Regel auf die gesteigerte Neigung, in Anticyanid überzugehen, zurückzuführen, aber doch nicht immer. Denn das *m*-Bromsyncyanid ist sehr zersetzlich, hat aber doch bisher nicht isomerisirt werden können.

Mit zunehmender Zahl der Halogene nimmt auch die Beständigkeit der Synreihe im Allgemeinen zu — natürlich wieder modificirt durch die Natur und Stellung des Halogens. So ordnen sich die aus den fünf bekannten Dibromanilinen (2,3-Dibromanilin ist noch nicht dargestellt) erhaltenen stellungsisomeren Dibromdiazocyanide hinsichtlich der Beständigkeit und Isomerisationstendenz in folgende Reihe:

	2,6-Dibrom-Syncyanid:	sehr unbeständig, nicht direct isomerisierbar,
2,5-	»	} beständiger, langsam spontan sich isomerisirend,
3,4-	»	
3,5-	»	
2,4-	»	sehr beständig, sich nicht spontan isomerisirend.

Hierbei fällt der der einmaligen Substitution in Ortho- und Meta-Stellung entgegengesetzte Einfluss des zweiten in gleicher Stellung eingeführten Halogens auf: das beständige Orthoderivat liefert ein unbeständiges Diorthoderivat, das unbeständige Metaderivat ein beständigeres Dimetaderivat.

Für die untersuchten Trihalogen-Syncyanide gilt Folgendes:

2, 4, 6-Tribrom-Syncyanid: sehr beständig, schwer isomerisierbar,

2, 4, 6-Trichlor-Syncyanid: sehr unbeständig, schwer isomerisierbar,

2, 4, 5-Trichlor-Syncyanid: beständig, leicht isomerisierbar.

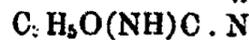
Die beiden Diorthoderivate sind also auch hier der Isomerisation schwer zugänglich; dass das Tribromderivat an sich viel stabiler ist, als das Trichlorderivat, ist gewissermaassen als Triplirung des bereits bei den Monohalogen-Cyaniden auftretenden Unterschiedes in der Wirkungsweise der beiden Halogen anzusehen. Das 2, 4, 5-Trichlorcyanid schliesst sich bei nur einfach besetzter Orthostellung und dem geringen Einfluss der einmal besetzten Metastellung (5) an die 2, 4-Halogencyanide an; doch ist es natürlich als Chlorderivat unbeständiger, als das 2, 4-Dibromderivat.

Von allgemeineren Regelmässigkeiten ist hervorzuheben, dass die beständigsten Syncyanide stets den höchsten, die unbeständigen

einen tiefen Schmelzpunkt besitzen. Besonders aber sind auch hier die Hemmungserscheinungen bei Diortho-Syncyaniden hervorzuheben; und zwar wird ebenso die Isomerisation zu den Anticyaniden wie die Kuppelungsfähigkeit (mit freiem  $\beta$ -Naphthol in alkoholischer Lösung) erschwert.

Die grössere Beständigkeit der halogenreichen Syncyanide zeigt sich auch darin, dass der intramolekulare Zerfall in Stickstoff und Nitril mit Zunahme der in Ortho- und Para-Stellung eingeführten Halogene erschwert wird, und bei den Bromkörpern wieder in noch höherem Grade, als bei den Chlorkörpern. So wirkt Gattermann'sches Kupferpulver bei gewöhnlicher Temperatur fast explosionsartig auf *p*-Chlorsyncyanid, mässig auf *p*-Bromsyncyanid, schwach auf die Dibromcyanide und kaum merklich auf das Tribromcyanid.

Bei den halogenisirten Antidiazocyaniden äussert sich der hemmende Einfluss der Halogene als Erschwerung der allgemeinen Reaktionsfähigkeit, und namentlich der Additionsfähigkeit von Wasser, Alkohol u. s. w. an die Cyangruppe; die entsprechenden Diazo-carbamide  $R.N:N:CO.NH_2$ , Diazoimidoäther  $R.N:N.C(NH).OC_2H_5$  u. s. w. werden also schwieriger gebildet. Hier verdient eine Specialreaction der Diorthosyncyanide angefügt zu werden. Während alle übrigen halogenreichen Syn- und Anti-Cyanide in alkoholisch-alkalischer Lösung in die der Antireihe zugehörigen Diazoimidoäther übergehen:  $R.N:N.CN + HO.C_2H_5 (+ NaOH) = R.N:N.C(NH).OC_2H_5$ , werden alle Diortho-Syncyanide in alkoholischer Lösung durch Zufügen eines Tropfens Alkali auch bei sehr niedriger Temperatur unter stürmischer Stickstoffentwicklung in das entsprechende Halogenbenzol verwandelt. Diese eigenthümliche Reaction dürfte in Zusammenhang mit der schweren Isomerisierbarkeit der Diortho-Synkörper zu Antikörpern zu bringen sein. Zunächst wird wohl aus allen Syndiazocyaniden ein Syndiazoimidoäther  $R.N$  ent-



stehen, der in normalen Fällen spontan zum Antiäther isomerisirt und dadurch vor intramolekularem Zerfall geschützt wird. Nur ein Diortho-Syndiazoimidoäther wird, wie alle Diorthoderivate, nicht spontan umgelagert und deshalb wie alle Synderivate, sich zersetzen und dabei den Kohlenwasserstoff erzeugen.

Der Einfluss der Alkoholradicale erscheint dem der Halogene geradezu entgegengesetzt. Die am Benzolrest eingeführten Alkyle wirken stets ungünstig, und zwar nicht nur auf die Existenz der Synform, sondern auch auf die der doch sonst stabilen Antiform; eine Eigenthümlichkeit, die sich am stärksten in der längst bekamten Zersetzlichkeit des Aethanazobenzols und der Nichtexistenz des Azoäthans gegenüber der Beständigkeit des Azobenzols zeigt. Von alkylirten

Diazocyaniden sind nur einige, am leichtesten noch das Pseudocumol-derivat zu erhalten. Diese primär entstehenden Cyanide charakterisieren sich durch enorme Zersetzlichkeit, ausserordentlich leichte Nitrilbildung und momentane Farbstoffbildung als Synverbindungen. Bemerkenswerth ist aber, dass sich diese methylieren Syncyanide weder an sich in die Anticyanide, noch überhaupt bisher in einen Antidiazokörper umwandeln liessen; so entwickeln sie gleich den Diortho-Halogensyncyaniden in alkoholisch-alkalischer Lösung stürmisch Stickstoff, ohne einen Diazoimidoäther zu liefern.

Für die methylieren und für gewisse halogenisirte Diazocyanide gilt also, wie für die Naphtalin-Diazosulfonate, der Ausnahmefall, dass Diazokörper, die nicht in stereoisomeren Formen auftreten, bisweilen doch die an sich unbegünstigte Synconfiguration besitzen können, wohl weil die stets unbeständige Synform leichter intramolekular zerfällt, als sie sich isomerisirt.

Von den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalin-Diazocyaniden sind, im Gegensatz zu den Naphtalindiazosulfonaten, sowohl Syn- wie Anti-Körper isolirbar; aber schon das  $\alpha$ -Syncyanid wandelt sich ziemlich rasch, das  $\beta$ -Syncyanid geradezu rapid um.

Beim Vergleich der Diazocyanide mit den Diazosulfonaten und Diazotaten von analoger Constitution fällt zunächst die relativ grosse Beständigkeit der labilen Syncyanide auf, die wohl damit zusammenhängt, dass bei ihnen beide Stickstoffatome mit Kohlenstoff verbunden sind. So ist auch noch kein einziges selbst-explosibles Diazocyanid aufgefunden worden, während viele Syndiazosulfonate in trockenem Zustande verpuffen.

Halogenatome machen die Synformen sowohl bei den Diazosulfonaten als auch bei den Diazocyaniden im Allgemeinen stabiler; den entgegengesetzten Einfluss scheinen sie aber bei den Diazotaten auszuüben, da sich bekanntlich das ursprüngliche bromfreie Diazobenzolkalium erst über 100°, das *p*-Bromderivat schon beim Kochen der wässrigen Lösung, und das *o-p*-Dibromderivat, nach eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen, spontan in Isodiazotat verwandelt.

Bedeutendere Unterschiede zeigen sich zwischen methylieren Syndiazosulfonaten und Syndiazocyaniden. Erstere sind labil und leicht isomerisirbar, letztere zwar auch labil, aber bisher nicht isomerisirbar. Wie sich alkylierte Diazotate verhalten, ist noch nicht bekannt, da eingehende Untersuchungen hierüber nicht vorliegen.

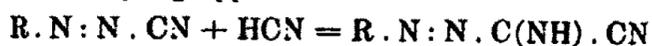
#### Experimentelles.

Zur Gewinnung der Diazocyanide werden die (nur in Ausnahmefällen vorher isolirten) Diazoniumchloride in wässriger Lösung mit gelöstem 96—98-procentigem Cyankalium bei mindestens  $-10^{\circ}$  zu-

sammengebracht, weshalb beiden Lösungen stets vorher so viel Alkohol hinzuzufügen ist, dass sie im Kältegemisch nicht erstarren. Das Syncyanid fällt alsdann fast rein aus. Jedoch besteht zwischen der Darstellung der methylierten Diazocyanide und der der halogenisierten Diazocyanide ein eigentümlicher Unterschied: Methylierte Diazocyanide entstehen durch Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Cyankaliumlösung; halogenisierte Syndiazocyanide erhält man nur umgekehrt, also durch Eintragen der Cyankaliumlösung in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalzlösung. Verfährt man aber auf die zuletzt angegebene Weise mit methylierten Diazoniumsalzen, so entsteht, wohl wegen der grösseren Säureempfindlichkeit der methylierten Syndiazocyanide, überhaupt keine bleibende Fällung. Verfährt man wiederum auf die zuerst angegebene Weise mit halogenisierten Diazoniumsalzen, so entstehen die der Anti-

reihe zugehörigen Diazoimidocyanide,  $R \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{CN}$ . Diese Ver-

schiedenheit im Verhalten ist wohl folgendermaassen zu erklären: In beiden Fällen werden zwar durch Eintragen von Diazoniumchlorid in Cyankalium primär die Syndiazocyanide gebildet werden. Aber nur die methylierten Syncyanide, die auch sonst nicht in Antikörper übergehen, isomerisiren sich unter diesen Bedingungen nicht, werden also als solche gewonnen. Die isomerisationsfähigen halogenisierten Syncyanide werden hierbei jedoch unter gleichzeitiger Anlagerung von Blausäure an die Cyangruppe



in die Anticonfiguration umgedreht. Die Anlagerung von Blausäure, die anscheinend wieder die Isomerisation begünstigt, erfolgt aber nur in bleibend alkalischer Lösung. Vermeidet man daher diese Bedingung durch das umgekehrte Verfahren: Eintragen des Cyankaliums in die stets sauer zu haltende Lösung des Diazoniumsalzes, so resultiren die gegen verdünnte Säure unempfindlichen halogenisierten Syncyanide; d. i. sie werden in der Berührungssphäre zwischen dem alkalisch reagirenden Cyankalium und dem Diazoniumsalz gebildet, aber vor weiterer Veränderung durch Ausfallen aus der sauren Reactionsflüssigkeit geschützt.

*p*-Brombenzol-Diazocyanide,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ .

a) Syncyanid,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{CN} \cdot \text{N} \end{array}$ , bildet sich am besten nach folgendem Verfahren:

3 g *p*-Bromanilin werden in 40 g Wasser und 7 g conc. Salzsäure gelöst, bei 0° mit Natriumnitrit bis zum Auftreten der Jodkalium-Stärke-Reaction diazotirt, dann unter Zusatz von Alkohol auf

— 10° abgekühlt und mit einer auf dieselbe Temperatur abgekühlten Cyankaliumlösung unter Umrühren versetzt, wobei die Diazolösung noch am Schluss der Reaction schwach sauer reagiren muss. Das hierbei in gelben Nadelchen ausfallende Syncyanid wird rasch abfiltrirt, mit Eiswasser ausgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Es schmilzt alsdann bei 42° und lässt sich durch Auflösen in Alkohol bei — 10°, Filtriren von etwaigen Verunreinigungen und Wiederausfällen mit Eiswasser ganz rein erhalten, jedoch ohne den Schmelzpunkt hierbei zu erhöhen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4BrN_3$ .

Procente: Br 38.09.

Gef. » » 38.01.

Das Syncyanid giebt mit freiem  $\beta$ -Naphtol in alkoholischer Lösung sehr rasch das in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 167° sich ausscheidende Brombenzol-azo-naphtol und mit Gattermann'schem Kupferpulver unter lebhafter, jedoch nicht explosionsartiger Stickstoffentwicklung das durch Uebertreiben mit Wasserdampf zu reinigende *p*-Brombenzouitril vom Schmp. 114°. Das *p*-Brom-Syncyanid ist bedeutend haltbarer, als das *p*-Chlor-Syncyanid, denn es bleibt gegen 0° lange Zeit unverändert. Wird es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang sich selbst überlassen, oder auch bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, so resultirt das

b) Anticyanid,  $BrC_6H_4 \cdot \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ N \cdot CN \end{array}$  Braune Nadelchen vom

Schmp. 129—130°, aus heissem Ligroin umkrystallisirbar. Indifferent gegen freies  $\beta$ -Naphtol und Kupferpulver.

Analyse: Ber. für  $C_7H_4BrN_3$ .

Procente: Br 38.09, N 20.0.

Gef. » » 37.99, » 20.3.

*p*-Jodbenzoldiazocyanide. a) Das Syncyanid, wie die Syn-Bromverbindung aus *p*-Jodanilin erhalten, ist gelbbraun, schmilzt bei 48°, verhält sich wie das Bromderivat und isomerisirt sich am besten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser zum b) Anticyanid, das aus Ligroin in rothbraunen Nadelchen vom Schmp. 152° erhalten wird.

*o*-Brombenzol-Diazocyanide. a) Syncyanid; direct aus *o*-Bromanilin erhalten, direct kuppelnd und mit Kupferpulver Stickstoff entwickelnd, bildet gelbe Nadelchen, schmilzt bei 51°, und kann lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung des Schmelzpunktes aufbewahrt werden. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wird es grösstentheils verschmiert; das b) Anticyanid kann aus der so erhaltenen

Masse nur in geringer Ausbeute und durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol vom Schmp. 107—108° erhalten werden.

*m*-Brombenzol-Diazocyanid. Das analog aus *m*-Bromanilin erhaltene Syncyanid ist das unbeständigste der ganzen Gruppe; es bildet frisch dargestellt rothgelbe Nadelchen vom Schmp. 25—26°, die direct kuppeln und mit Kupferpulver Stickstoff entwickeln, aber sehr bald von selbst in eine schmierige, schwarze, harzartige Masse verwandelt werden, aus der das Anticyanid nicht isolirt werden konnte.

Br

## 2.4-Dibrombenzol-Diazocyanide, Br . N : N . CN.

Das als Ausgangsmaterial dienende 2.4-Dibromanilin wurde nach L. Meyer und Stüber<sup>1)</sup> durch Bromirung von Acetanilid erhalten, muss jedoch von etwas gleichzeitig entstandenem Monobromderivat durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden. Das aus 1 g Dibromanilin durch Diazotirung mit 3 g etwa 20-procentiger Salzsäure und 20 g Wasser und Zusatz von Cyankaliumlösung bei —10° erhaltene Syncyanid,

$\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{CN} \cdot \text{N} \end{array}$ , schmilzt direct meist etwas über 70°,

durch Ausfällen der Alkohollösung bei —10°, mit Eiswasser gereinigt bei 70—71°. Die gelben Nadelchen der Synverbindung sind relativ sehr beständig; mit  $\beta$ -Naphthol entsteht Dibrombenzol-azo-naphthol vom Schmp. 200°; mit Kupferpulver entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Stickstoff. Ein im December hergestelltes Präparat hielt sich bis Mitte März, ohne seinen Schmelzpunkt zu verändern; erst bei steigender Jahrestemperatur stieg auch der Schmelzpunkt ganz allmählich, um endlich den des Antiderivates fast zu erreichen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36.

Gef. » » 55.43.

Das Anticyanid,  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{CN} \end{array}$ , wird einfacher durch Fäl-

len der alkoholischen Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in fast reinem Zustande und durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol in prachtvollen rothbraunen Blättchen vom Schmp. 141° gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36, N 14.53.

Gef. » » 55.07, » 14.84.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 165, 169.

Wegen der besonderen Beständigkeit der 2.4-Dibromdiazocyanide wurden auch noch einige durch Veränderung der Cyangruppe hervorgehende Abkömmlinge dargestellt. Sowohl das Syncyanid als auch das Anticyanid liefert, in wasserhaltigem Aether gelöst und unter Abkühlung mit Salzsäuregas behandelt, das aus Alkohol umzukrystallisirende 2.4-Dibromdiazocarbamid,  $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N:N.CONH}_2$ , in orangefarbenen Nadeln vom Schmp.  $194^\circ$ . Es wird durch kurzes Aufsieden mit alkoholischem Kali verseift zu dibromdiazocarbonsaurem Kalium, das goldgelbe Blätter bildet und in wässriger Lösung beim Ansäuern die freie Diazocarbonsäure als gelben Niederschlag abscheidet. Letztere ist zwar etwas beständiger, als die analoge *p*-Chlordiazocarbonsäure, zersetzt sich aber doch auch im trocknen Zustande so rasch unter Verschmierung, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Von den 2.4-Dichlorbenzol-Diazocyaniden wurde nur die Existenz der beiden Formen und die Thatsache festgestellt, dass sich das Dichlorsyncyanid leichter isomerisirt, als das Dibromsyncyanid. Diese Umlagerung ist in letzterem Falle an der ziemlich rasch auftretenden Verwandlung des gelben, pulverigen, kuppelnden Synkörpers in rothe glitzernde Krystalle des nicht kuppelnden Antikörpers direct wahrzunehmen.

Von den 2.4-Dijodbenzol-Diazocyaniden ist der relativ hohe Schmelzpunkt des Syncyanids,  $96^\circ$ , hervorzuheben. Das Anticyanid schmilzt bei  $186^\circ$ .

Br

3.4-Dibrombenzol-Diazocyanide,  $\text{Br} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{.N:N.CN.}$

3.4-Dibromanilin vom Schmp.  $80^\circ$  wurde durch Reduction von 3.4-Dibromnitrobenzol, und dieses wieder durch Bromiren von *p*-Bromnitrobenzol erhalten, wobei es zur Reinigung zweckmässig erst mit Wasserdampf und dann im Vacuum destillirt wird.

a) Syncyanid; in üblicher Weise erhalten; gelbe, kuppelnde, mit Kupferpulver Stickstoff entwickelnde Nadelchen vom Schmelzpunkt  $56-57^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3$ .

Procente: Br 55.36.

Gef. " " 55.47.

Wird in alkoholischer Lösung rasch, im festen Zustande nach einigen Tagen glatt isomerisirt zu dem

b) Anticyanid, welches aus Ligroin in kleinen braunen Nadeln vom Schmp.  $100-101^\circ$  erhalten wird.

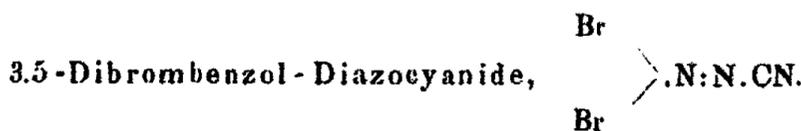
Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.

Gef. " " 55.46.

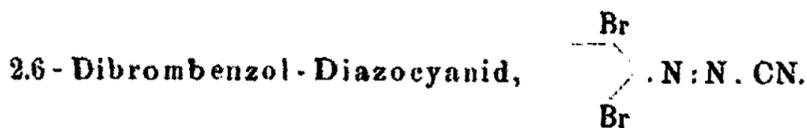


2.5-Dibromanilin wurde durch Nitriren des *p*-Dibrombenzols und Reduction des so erhaltenen Nitrokörpers vom Schmp. 51—52° gewonnen. Liefert ein bei 42—43° schmelzendes Syncyanid, das auch im festen Zustande schon nach 2 bis 3 Tagen völlig glatt in das Anticyanid verwandelt war. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in ziegelrothen Nadelchen vom Schmp. 122—123°.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.  
Gef. » » 55.64.



Das aus symmetrischem Nitrodibrombenzol vom Schmp. 104.5° erhaltene 3.5-Dibromanilin vom Schmp. 56.5° erzeugte ein Syncyanid in Gestalt gelbrother Nadeln vom Schmp. 60°, welche zwar auch nach längerem Aufbewahren immer noch intensiv kuppelten, aber doch zufolge des Fallens des Schmelzpunktes sich allmählich zersetzten, also sich nicht glatt isomerisirten. Das Anticyanid, am besten durch Füllen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten, schmilzt bei 85°.



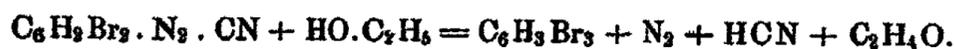
Das nach Heinichen aus Sulfanilsäure erhaltene 2.6-Dibromanilin vom Schmp. 84° lässt sich auf die übliche Weise nur schlecht diazotiren. Daher wurde das feste Diazoniumsulfat aus 5 g Base, 30 g Alkohol und 10 g Schwefelsäure durch Diazotirung mit 5 g Amylnitrit gewonnen und dann in üblicher Weise mit Cyankalium bei —10° behandelt. Das sofort ausfallende Diazocyanid schmilzt bei 44—45°, verliert aber nach kurzer Zeit seine gelbe Farbe, wird braun, dann schwarz und verschmiert endlich vollkommen. Als Synverbindung scheidet es beim längeren Stehen mit einer alkoholischen Naphtollösung Azofarbstoff aus. Mit alkalischem  $\beta$ -Naphtol entwickelt es in alkoholischer Lösung sofort Stickstoff. Dies geschieht aber auch bei Abwesenheit des Naphtols; die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Alkali unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Auch durch Füllen derselben Lösung mit Wasser werden nur verschmierte Producte erhalten; das Anticyanid war also nicht durch Isomerisation zu gewinnen.

Führt man in diese sehr unbeständige Diortho-Verbindung ein drittes Bromatom in die Parastellung ein, so resultirt ein an sich sehr beständiges, aber auch nur schwer isomerisbares Syncyanid.



a) Syncyanid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , wird am besten aus dem besonders

leicht zu erhaltenden Tribromdiazoniumsulfat durch Cyankalium auf die übliche Weise erhalten, wobei die Reaction der Flüssigkeit ebenfalls stets sauer bleiben muss, widrigenfalls die ausgeschiedene Substanz unter Stickstoffentwicklung verschmiert. Nach nochmaligem Lösen in Alkohol erhält man es durch Fällen mit Eiswasser in schönen gelben Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 59–60°. Es ist ausserordentlich beständig und hält sich beliebig lange im Exsiccator ohne den Schmelzpunkt zu ändern oder an Gewicht zu verlieren. Am Licht färbt es sich oberflächlich roth, doch bleibt der Schmelzpunkt auch dann constant. Die Kupplungsfähigkeit ist durch die drei Bromatome und die doppelt besetzte Orthostellung sehr vermindert. Erst nach einigen Tagen erscheinen in den mit einander gemischten alkoholischen Lösungen des Tribromcyanids und des freien Naphtols die hellrothen Nadeln des Azofarbstoffs. Auch mit Kupferpulver ist eine Stickstoffentwicklung kaum wahrzunehmen. Wohl aber ruft Natronlauge in der alkoholischen Lösung lebhaft Gasentbindung hervor; beim Verdunsten scheiden sich die langen farblosen Nadeln des Tribrombenzols aus:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_3$ .

Procente: Br 65.22.

Gef. » » 65.15, 65.13.

b) Anticyanid,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ , entsteht nur schwierig und in

schlechter Ausbeute aus dem Syncyanid. Letzteres wird selbst bei mittlerer Temperatur aus alkoholischer Lösung durch Wasser grösstentheils unverändert wieder gefällt; erst wenn man diese Lösung vorher zum Sieden erhitzt, erhält man eine Fällung, die neben viel Tribrombenzol auch das Anticyanid enthält. Durch 3–4-maliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es in braunrothen Krystallen vom Schmp. 147° gewonnen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_3$ .

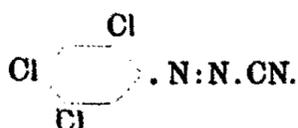
Procente: Br 65.22.

Gef. » » 65.40, 65.12.

Zum Unterschiede vom Syncyanid ruft Natron in der alkoholischen Lösung keine Gasentwicklung hervor, sondern erzeugt eine neue Substanz, die allen Analogien zufolge der Antidiazimidäther ist.

Symmetrisches 2.4.6-Trichlorbenzol-Diazocyanid verhält sich als Synverbindung dem Tribromkörper analog, ist jedoch sehr viel unbeständiger, da es in alkoholischer Lösung durch Wasser schon unter 0° grösstentheils verschmiert wird. Das Anticyanid wurde nicht erhalten. Bringt man aber das eine Orthochloratom in eine andere Stellung, so erhält man wieder eine sehr beständige Synverbindung; dies ergibt sich durch das Verhalten der unsymmetrischen

2.4.5-Trichlorbenzol-Diazocyanide,



Das unsymmetrische Trichloranilin, durch Chlorirung von Acetanilid und Verseifung des gebildeten Trichloracetanilids mit Kali vom Schmp. 95—96° gewonnen<sup>1)</sup>, wurde in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt und dann durch Amylnitrit nach 5—10 Minuten, scheinbar ohne äussere Veränderung, in Trichlordiazoniumchlorid verwandelt. Letzteres liefert in wässriger Lösung in bekannter Weise das gelbe, bei 55° schmelzende Syncyanid in vortrefflicher Ausbeute.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3$ .

Procente: Cl 45.46.

Gef. » » 45.40.

Ist sehr beständig, entwickelt mit Natron in alkoholischer Lösung keinen Stickstoff, und isomerisirt sich durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser fast glatt zu dem in rothen Nadeln krystallisierenden Anticyanid vom Schmp. 100—101°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3$ .

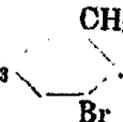
Procente: Cl 45.46.

Gef. » » 45.22, 45.50.

Alkylierte Diazocyanide lassen sich, wie im allgemeinen Theil erörtert, nur in einigen Fällen und nur umgekehrt wie die halogenisirten Cyanide, also durch Eintragen der möglichst neutralen Diazoniumsalzlösung in überschüssiges Cyankalium bei —12° bis —15° erhalten, da sich im entgegengesetzten Falle der anfangs entstehende Niederschlag so lange löst, als die Lösung noch sauer ist. Das Toluolderivat ist ölig, das asymmetrische Meta-Xyloldiazocyanid ist zwar fest, verschmiert aber sehr rasch; das Pseudocumoldiazocyanid, am besten aus dem vorher isolirten Diazoniumchlorid gewonnen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 192, 230.

ist etwas beständiger; es bildet dunkelrothe Krystalle vom Schmp. 38—39°, entwickelt mit Kupferpulver stürmisch in alkoholischer Lösung Stickstoff und giebt mit freiem  $\beta$ -Naphthol sofort das bei 160° schmelzende Pseudocumol-azo-naphthol, zersetzt sich aber bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Schwärzung und deutlich sichtbarer Stickstoffentwicklung, entwickelt auch durch Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung sofort Stickstoff, und ist nach alledem höchst wahrscheinlich ein Synkörper, liess sich aber weder in das Anticyanid, noch in irgend eine andere Antidiazoverbindung verwandeln.

Führt man das asymmetrische Metaxylydin mittelst der Acetverbindung in das Monobromderivat über, so liefert dieses im Gegensatz zu der bromfreien Muttersubstanz zwei Monobromxylyl-Diazocyanide,  $\text{CH}_3$    $\cdot \text{N}:\text{N}:\text{CN}$ ; die nach Art der halogenisirten Di-

azocyanide erhaltene Synverbindung schmilzt bei 49—50°, die durch freiwillige Isomerisation hervorgehende Antiverbindung bei 64—65°. Auch aus *p*-Anisidin entstehen zwei *p*-Methoxyl-Diazocyanide. Das Syncyanid schmilzt bei 50°, das durch mehrtägiges Stehen gebildete Anticyanid bei 122°.

$\alpha$ -Naphthalindiazocyanide,  $\alpha \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}:\text{N}:\text{CN}$ .

a) Syncyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}$   
 $\text{CN} \cdot \text{N}$ . 5 g  $\alpha$ -Naphthylamin wurden in 30 g

conc. Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und mit 3 g Natriumnitrit diazotirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zuerst vorsichtig mit Sodalösung von dem grössten Theil der überschüssigen Salzsäure befreit, dann wieder filtrirt und nun bei  $-10^\circ$  solange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagirt. Das ausgefällte Syncyanid schmilzt bei 57—58°, und isomerisirt sich so rasch und glatt, dass es bereits nach einem Tage vollständig, ohne Gewichtsveränderung, in das

bei 116° schmelzende Anticyanid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N}$   
 $\text{N} \cdot \text{CN}$ , übergegangen war,

wodurch eine Analyse des Synkörpers unnöthig wurde. Die Analyse der aus Alkohol in rothbraunen Nadeln zu erhaltenden Antiverbindung ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3$ .

Procente: C 72.93, H 3.87, N 23.20.

Gef. » » 73.10, » 3.75, » 22.89.

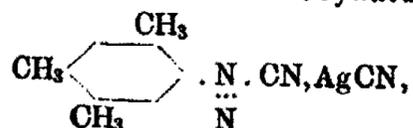
Die Antiverbindung durch Fällen der Synverbindung in alkoholischer Lösung durch Wasser darzustellen, ist nicht zweckmässig, da letztere hierbei zum grössten Theile verschmiert.

$\beta$ -Naphtalindiazocyanide. Das genau wie die  $\alpha$ -Verbindung darzustellende kuppelnde Syncyanid besitzt den niedrigen Schmelzpunkt von 51—52°, und isomerisirt sich geradezu rapid. Die anfangs gelbe Farbe des auf Thon getrockneten Syncyanids wird sehr rasch dunkler, während gleichzeitig der Schmelzpunkt steigt und sich bereits nach 2 Stunden auf etwa 120° erhöht hat. Deshalb ist eine Analyse der Synverbindung unmöglich. Wohl aber lässt sich das isomerisirte Anticyanid unverändert aus heissem Alkohol umkrystallisiren; es bildet alsdann gelbrothe Nadelchen vom Schmp. 131°, die nicht mit  $\beta$ -Naphtol reagiren.

Analyse: Für  $C_{11}H_7N_3$  Ber. C 72.93, H 3.87, N 23.20 pCt.  
Gef. » 72.40, » 4.10, » 23.40 »

Diazonium-Silber-Cyanide wurden sowohl in wässriger Lösung als auch in fester Form dargestellt und analysirt. Zu ihrer Gewinnung ist zweckmässig ein grosser Ueberschuss von frisch gefälltem Silbercyanid anzuwenden, da sonst leicht ein Theil des ursprünglichen Diazoniumhaloïds unverändert bleibt und das gebildete Doppelcyanid verunreinigt. Auch sind Diazoniumchloride weniger zur Umsetzung geeignet, als Diazoniumbromide; am leichtesten reagiren mit Cyansilber die freilich nur in einigen Fällen isolirbaren Diazoniumjodide. Wie im allgemeineren Theil bereits erwähnt, setzen sich auch Syndiazocyanide in alkoholischer Lösung langsam mit Cyansilber um, nicht aber die Antidiazocyanide.

Pseudocumoldiazonium-Silbercyanid,



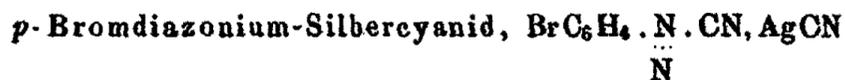
wurde nur in wässriger Lösung untersucht, und entsteht am besten aus Pseudocumoldiazoniumjodid. Zu diesem Zwecke wird festes Pseudocumoldiazoniumchlorid durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether völlig rein und neutral gemacht und in concentrirter wässrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge einer ebenfalls concentrirten Jodkaliumlösung bei 10° versetzt, wobei das Diazoniumjodid in Gestalt gelber Nadelchen ausfällt. Dasselbe ist so unbeständig, dass es nicht analysirt werden konnte. Es wurde sehr rasch mit wenig Eiswasser ausgewaschen, und sofort in die auf etwa 3° abgekühlte wässrige Suspension von überschüssigem Cyansilber eingetragen. Diese Flüssigkeit wird nun so lange bei etwa 0° geschüttelt, bis eine filtrirte Probe durch Silbernitrat rein weiss und nicht etwa noch, durch Jodsilber verunreinigt, gelblich gefällt wird und bis sich diese Fällung völlig in Ammoniak löst. Dieser Punkt wird erst nach  $\frac{3}{4}$ —1 Stunde erreicht. Alsdann wird filtrirt; die so erhaltene, klare und völlig farb-

lose Flüssigkeit ist eine reine Lösung von Pseudocumoldiazonium-Silbercyanid; sie kuppelt intensiv, reagiert neutral, zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in Blausäure, Pseudocumenol und Cyansilber und wird durch Zusatz von Essigsäure augenblicklich in niederfallendes Silbercyanid und gelöst bleibendes Diazoniumacetat (neben Blausäure) gespalten. Doch lässt sich aus dieser Lösung das feste Salz selbst durch Verdunsten unter Null nicht abscheiden, da stets vorher Zersetzung eintritt. Daher musste die wässrige Lösung analysirt werden, und zwar wurde erstens das Verhältniss des Silbers zum gesammten Cyan und zweitens das des Silbers zum Cyansilber bestimmt, indem von drei gleichen Volumina der Salzlösung das erste mit Salzsäure zur Bestimmung des Silbers als Chlorsilber, das zweite zur Bestimmung des Cyansilbers mit Salpetersäure und das dritte zur Bestimmung des Gesamtcyans mit Silbernitrat gefällt wurde. Diese Niederschläge wurden alsdann noch zur Entfernung mitgerissener organischer Zersetzungsproducte (Pseudocumenol) vor der Wägung mit Alkohol und Aether ausgewaschen. So ergab sich:

1. Verhältniss von Ag:AgCN ber. 1:1.23; gef. 1:1.24
2. » » Ag:2CN » 2.07:1; gef. 1.98:1.

d. i. die Lösung enthält wirklich nur Diazonium-Silbercyanid.

Das analoge Mesitylendiazonium-Silbercyanid lässt sich in wässriger Lösung aus dem etwas beständigeren Mesitylendiazoniumjodid ganz analog darstellen, und ist sogar beständiger, als das Pseudocumol-derivat. Doch wurde es nicht näher untersucht.



wird in wässriger Lösung durch Digeriren von Bromdiazoniumbromid mit Cyansilber erhalten, und ist zwar bedeutend weniger leicht zersetzlich, als die methylieren Diazoniumsalze, aber doch auch durch Eindunsten bei 0° nicht in fester Form zu erhalten. Wohl aber kann das feste Salz durch Digeriren in alkoholischer Lösung und Fällen mit Aether isolirt werden. 2 gr neutral reagirendes Bromdiazoniumbromid werden in 25 gr absolutem Alkohol mit überschüssigem, mit Alkohol ausgewaschenem Cyansilber etwa 1 Stunde lang bei etwa 0° geschüttelt. Wird alsdann filtrirt und mit viel absolutem Aether versetzt, so scheidet sich das obige Salz, freilich in sehr geringer Menge (0.2—0.3 gr), in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Dasselbe wird mit Aether ausgewaschen, ist im Exsiccator nach kurzer Zeit gewichtsconstant und entspricht alsdann der obigen Formel. Zur Bestimmung des Silbers wurden abgewogene Mengen direct mit Salzsäure, zur Bestimmung des Cyans direct mit Silbernitratlösung versetzt. Das Brom wurde nach Carius bestimmt.

Analyse: Für  $C_8H_4N_4AgBr$  Ber. Ag 31.37, CN 15.11, Br 23.26.

Gef. » 31.44, » 15.08, » 23.25.

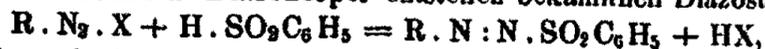
Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, meist aber nur unter geringer Trübung, in Folge des durch spurenweise Zersetzung entstandenen Cyansilbers, löslich, reagirt neutral, kuppelt intensiv, wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Cyansilber und von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es explodirt bei 119—120°.

453. A. Hantzsch und R. Glogauer: Ueber Additionsproducte von Azo- und Diazo-Körpern mit Benzolsulfinsäure.

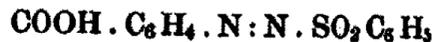
[Mitgetheilt in der Sitzung vom 11. October durch Hrn. O. Piloty.]

(Eingegangen am 2. October.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfinsäure auf Diazoniumsalze, und auf verschiedene Diazokörper entstehen bekanntlich Diazosulfone:



wobei aus der letzten hierauf bezüglichen Untersuchung von Hantzsch und Singer <sup>1)</sup> besonders hervorzuheben ist, dass auch Diazocyanide mit Benzolsulfinsäure in derselben Weise unter Abspaltung von Blausäure zu reagiren vermögen, wenn man die Benzolsulfinsäure in die Lösung des Diazocyanids einträgt <sup>2)</sup>. Nur aus Orthodiazobenzoësäure entsteht nach den Genannten, im Gegensatz zu den farbigen, gegen Alkali sehr beständigen Diazosulfonen, ein weisses, gegen Alkali unbeständiges Condensationsproduct, das nicht direct Salze bildet und das deshalb nicht die für das normale Sulfon der Paradiazobenzoësäure geltende Formel



einer Diazosulfoncarbonsäure besitzen kann. Für dieses bisher gänzlich isolirt stehende Product wurden damals verschiedene Constitutionsformeln discutirt, ohne dass eine derselben bewiesen werden konnte.

Wir haben nun die eigenthümliche Thatsache gefunden, dass erstens die Diazocyanide unter nur wenig veränderten Bedingungen mit Benzolsulfinsäure auch anders reagiren, nämlich dass sie farblose Additionsproducte erzeugen, wenn man, umgekehrt wie bei der Bildung der Diazosulfone, die Diazocyanide in die alkoholische Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure langsam einträgt; ferner, dass auch die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 312.

<sup>2)</sup> Diese Beobachtung haben wir bei Wiederholung dieser Versuche für die Syncyanide bestätigen können. Dagegen ist es uns nicht gelungen, die Bedingungen wiederzufinden, unter denen nach Singer auch die Antidiazocyanide analog reagiren sollen.

aus den Diazocyaniden darstellbaren Diazocarbamide  $R.N:N.CONH_2$ , Diazoimidoäther  $R.N:N.C(NH)OC_6H_5$ , Diazoimidocyanide  $R.N:N.C(NH).CN$ , und die Diazosulfone  $R.N:N.SO_2.C_6H_5$ , endlich das Diazoamidobenzol und sogar das Azobenzol selbst ganz analoge farblose Benzolsulfinsäure-Derivate zu liefern vermögen.

Nicht fähig zu dieser Reaction scheinen nur diejenigen einfacheren Körper von Azostructure zu sein, welche säureempfindlich sind, und daher auch von Benzolsulfinsäure als Säure verändert werden; so die Diazotate und Diazosulfonate sowie die Diazoäther. Schwieriger reagiren auch die Diazoamidokörper, welche hierbei leicht in Amidoazokörper übergehen. Auch mit Oxy- und Amido-Azobenzol konnten wohl definierte Producte durch Benzolsulfinsäure nicht erhalten werden.

Die Additionsproducte von Benzolsulfinsäure mit Verbindungen vom Azotypus entsprechen der Formel  $R_1.N:N.R_2 + C_6H_5SO_3.H$ . Sie sind farblos, nicht in Wasser und meist schwer in den meisten organischen Flüssigkeiten, am leichtesten in Aceton und Essigester löslich. Sie zeichnen sich im Allgemeinen durch ziemlich grosse Beständigkeit aus, schmelzen erst über  $100^\circ$  unter Zersetzung, und sind bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange haltbar. Selbst von wässriger concentrirter und auch von alkoholischer Salzsäure werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; sie sind sogar bisweilen in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich und durch Wasser wieder fällbar. Von kochendem Wasser wird nur das Additionsproduct des Azobenzols und der Diazocyanide verändert. Unbeständig sind sie jedoch sämmtlich, obgleich in verschiedenem Grade, gegenüber Alkalien. Einige werden schon durch Schütteln mit verdünnter Soda oder Natronlauge, alle aber durch alkoholisches Natron oder durch Einleiten von Ammoniak in absolut ätherischer Lösung in ihre Componenten gespalten.

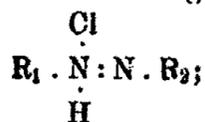
Nach alledem stehen diese gegen Wasser und Säuren beständigen Additionsproducte, z. B. das Benzolsulfinsäure-Azobenzol im Gegensatz zu den längst bekannten Additionsproducten der Halogenwasserstoffsäuren an das Azobenzol<sup>1)</sup>, z. B.  $2 C_6H_5N:NC_6H_5 + 3 HX$ , an die Thiodiazoäther<sup>2)</sup>, z. B.  $ClC_6H_4.N:N.SC_6H_5 + HCl$ , und an die Azophenole<sup>3)</sup>. Denn all' diese Körper besitzen intensiv rothe Farbe und verlieren die angelagerte Halogenwasserstoffsäure äusserst leicht; sie werden meist schon von kaltem Wasser zersetzt und sind in organischen Flüssigkeiten nur unter Zersetzung löslich, also als unveränderte Additionsproducte in ihnen unlöslich. Diese Halogenwasserstoff-Additionsproducte sind also wohl echte, unbeständige Salze vom Am-

<sup>1)</sup> Werigo, Ann. d. Chem. 165, 207.

<sup>2)</sup> Hantzsch und Freese, diese Berichte 28, 3243.

<sup>3)</sup> Hewitt und Pope, diese Berichte 30, 1624.

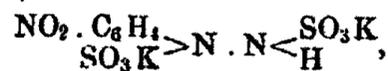
moniumtypus, bei denen sich die Salzsäure an ein einziges, hierdurch fünfwerthig werdendes Stickstoffatom angelagert hat:



Die Benzolsulfinsäure-Additionsproducte können deshalb schon wegen ihrer völlig abweichenden Eigenschaften nicht ebenfalls von salzartiger Constitution sein. Wohl aber gleichen sie vielfach den Hydrazokörpern und werden deshalb wohl, analog der Addition von H. H an die Azogruppe, durch Addition von H. SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> an die Azogruppe hervorgegangen, also nach dem Hydrazotypus gebaut sein<sup>1)</sup>,



wonach sich die Benzolsulfinsäure z. B. gegenüber den azoähnlichen Diazocyaniden ganz ähnlich verhält, wie die schweflige Säure gegenüber einigen Diazosulfonaten, mit denen sie Additionsproducte vom Hydrazintypus bildet, z. B.



freilich mit dem Unterschiede, dass letztere in saurer Lösung in wirkliche Hydrazine übergehen, während erstere umgekehrt säurestabil sind, aber in alkalischer Lösung ihre Componenten regeneriren.

Diese hydrazoähnlichen Additionsproducte, welche auch als Phenylsulfonhydrazokörper bezeichnet werden können, entstehen also aus fast allen echten Azokörpern und azoähnlichen offenen Diazokörpern, anscheinend aber nicht aus ringförmigen Diazokörpern, da wenigstens Diazoessigester und Phenylendiazosulfid (welch letzteres wir der Freundlichkeit des Hrn. P. Jacobson verdanken) mit Benzolsulfinsäure nicht, oder wenigstens nicht in diesem Sinne reagiren. Ebenso ist zu betonen, dass Diazoniumsalze mit Benzolsulfinsäure stets nach der Gleichung  $\text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{H} \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 = \text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{HCl}$  Diazosulfone erzeugen. Diese Thatsache, wonach in der Fähigkeit einer Substanz, ein farbloses Benzolsulfinsäure-

<sup>1)</sup> Die zuerst bei den Diazocyaniden beobachtete Addition der Benzolsulfinsäure wurde anfangs mit der Additionsfähigkeit der Cyangruppe für H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH u. s. w. in Zusammenhang gebracht, wonach die Benzolsulfinsäurederivate die Constitution  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$  besitzen würden. Allein

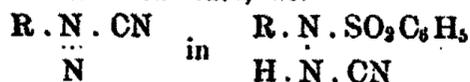
abgesehen davon, dass die Anlagerung an die Cyangruppe meist in alkalischer Lösung, die der Benzolsulfinsäure aber nur in saurer Lösung erfolgt, wird jene Auffassung definitiv dadurch widerlegt, dass eben auch jene Additionsproducte der Diazocyanide (z. B.  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ), vor allem aber das Azobenzol selbst sich noch direct mit Benzolsulfinsäure vereinigen.

Additionsproduct zu bilden, geradezu ein Nachweis für das Vorhandensein der Azogruppe  $R.N:N$ . (also für die Abwesenheit der Diazoniumgruppe  $R.N$ .) enthalten ist, gewinnt durch die weitere That-

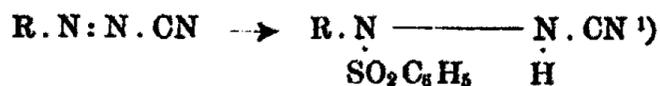
sache an Bedeutung, dass nicht nur Iso = Anti-Diazokörper, und speciell die Antidiazocyanide in diesem Sinne reagiren, sondern auch die normalen Diazocyanide. Letztere verhalten sich also bei dieser rein chemischen Reaction ebenso wie in allen anderen Punkten nicht wie Diazoniumsalze, sondern gleich den isomeren Antidiazocyaniden; sie sind also auch danach nicht Diazoniumcyanide,  $R.N.CN$ , sondern

structuridentisch mit den Isocyaniden als echte Diazocyanide  $R.N:N.CN$ , d. i. sie sind die den Antidiazocyaniden stereoisomeren Syn-diazocyanide  $R.N.CN$ . Denn der einzige mögliche Einwand, dass die normalen

Diazocyanide als die labilen Formen nicht als solche mit Benzolsulfinsäure reagiren, sondern vorher in die stabilen Isodiazocyanide verwandelt worden seien, ist durch die Reactionsbedingungen ausgeschlossen: das sehr beständige, normale 2,4,6-Tribromdiazocyanid giebt z. B. mit Benzolsulfinsäure unter solchen Umständen ein Benzolsulfinsäure-Additionsproduct, unter denen es als solches unverändert bleibt und auch nicht durch Contact mit anderen Säuren isomerisirt wird; ja, das bisher überhaupt nicht zum Anticyanid isomerisirbare normale 2,6-Dibromcyanid liefert trotzdem mit Benzolsulfinsäure sehr leicht die farblose Phenylsulfon-Hydrazoverbindung. Es ist danach nach unserer Ansicht bewiesen, dass die normalen Diazocyanide als solche mit Benzolsulfinsäure reagiren, woraus folgt, dass diese Reaction mit ihrer Auffassung als Diazoniumcyanide nicht vereinbar ist, da es unerklärlich wäre, wie



übergehen sollte. Diese Reaction enthält also geradezu einen rein chemischen Beweis gegen die Diazoniumformel und für die Diazofornel der normalen Diazocyanide; sie wird nur erklärlich, wenn beide isomere Diazocyanide dieselbe Structurformel besitzen:

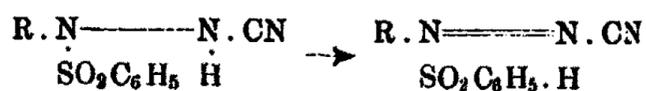


<sup>1)</sup> Die obige Structurformel wird gegenüber der ebenfalls möglichen Formel  $R.N.N.CN$  (also mit umgekehrter Anlagerung der Sulfinsäure) für diese wie für die übrigen Additionsproducte der Azokörper von asymmetrischer Structur ( $R_1.N:N.R_2$ ) deshalb vorgezogen, weil nur erstere er-

Hervorzuheben ist ferner, dass diese Additionsproducte der Syncyanide mit einfacher Bindung der Stickstoffatome identisch sind mit denen der Anticyanide. Die geometrische Isomerie der Körper mit doppelter Stickstoffbindung (Diazokörper) verschwindet also beim Uebergang in die Producte mit einfacher Stickstoffbindung (Ammoniak- bzw. Hydrazin-Körper), genau wie sie beim Uebergang der Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung (Aethylenkörper) in solche mit einfacher Kohlenstoffbindung (Methankörper) verschwindet.

Die Additionsproducte der Diazocyanide verhalten sich aber noch in einem anderen Punkte ähnlich wie die Additionsproducte der Aethylenkörper, nämlich bei der Regenerirung der ursprünglichen Muttersubstanzen.

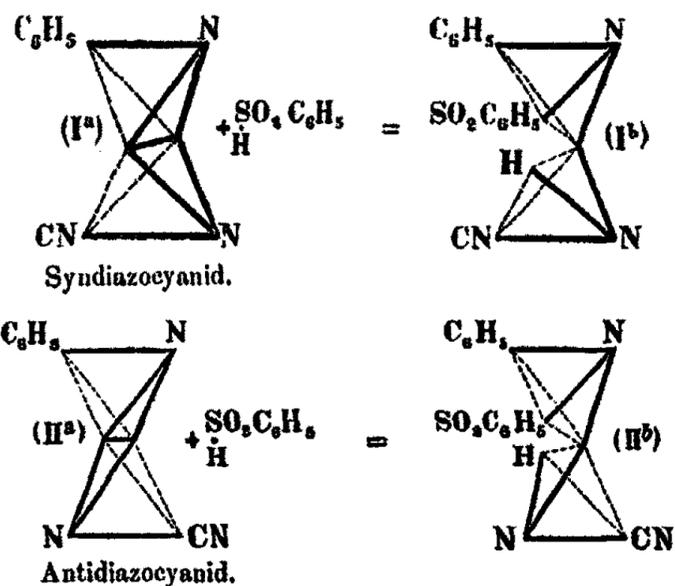
Denn bei der Spaltung des aus Syn- und Anti-Cyanid entstehenden Productes



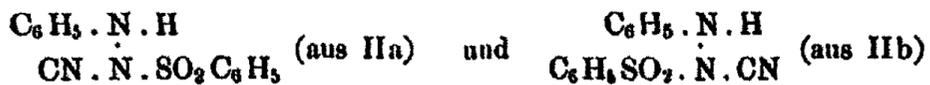
in Diazocyanid und Benzolsulfinsäure durch Alkali entsteht stets nur das stabile Anticyanid, nie das labile Syncyanid. Diese Thatsache erscheint mit Rücksicht auf die Stabilitätsverhältnisse (Begünstigung der Bildung des symmetrischen Cyanids) und auf die analogen Verhältnisse bei stereoisomeren Kohlenstoffverbindungen durchaus verständlich, wonach ebenfalls aus gesättigten Verbindungen häufig nicht diejenige ungesättigte Verbindung entsteht, welche aus der begünstigten Gleichgewichtslage abzuleiten wäre, sondern diejenige, die an sich am beständigsten ist.

Allein diese Thatsache verdient noch vom stereochemischen Standpunkte aus näher verfolgt zu werden: Wenn sowohl die Syn-diazocyanide (Ia) als auch die Antidiazocyanide (IIa) durch Lösung der Doppel-Stickstoffbindung Benzolsulfinsäure addiren, so sollten die gebildeten Additionsproducte mit einfacher Bindung (Ib und IIb), wenn sie gleich den ursprünglichen Doppelstickstoffkörpern die tetraëdrische Configuration der Stickstoffatome beibehielten, verschieden sein und könnten auch nicht durch blosse »Drehung« zur Identität gebracht werden:

klärt, dass die einmal aus Diazocyaniden erzeugten Additionsproducte sich nicht in Cyanwasserstoff und Diazosulfone, sondern nur in Benzolsulfinsäure und Diazocyanide spalten lassen. Nach der zweiten Formel wären beide Spaltungen denkbar. Vielleicht dass sich die denselben entsprechenden Producte vorübergehend beim umgekehrten Verfahren, z. B. beim Eintragen der Sulfinsäure in die Lösung von Synchloridiazocyanid, bilden, weil hierbei wirklich Blausäure und Diazosulfon entstehen.



Da nun aber nach allen bisher bekannten Versuchen nur Körper mit doppelter oder höchstens ringförmiger Bindung (Ladenburg), nicht aber solche mit einfacher Bindung des Stickstoffs tetraëdrisch configurirt sind (also nur Oxime und Diazokörper, nicht aber Ammoniakderivate), so werden die zwei Configurationen (Ib) und (IIb) im Momente ihrer Entstehung die tetraëdrische Configuration aufgeben, also »plan« und damit identisch werden; denn alsdann bedeuten die Formeln



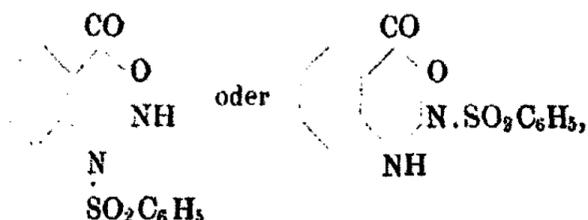
nur Phasen der intramolekularen Atombewegung innerhalb ein- und desselben Moleküls.

Wenn ferner umgekehrt Benzolsulfinsäure wieder abgespalten und das Diazocyanid regenerirt werden soll, so werden sich die Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  und  $\text{H}$  durch Ausbiegung aus der Ebene einander nähern, und zwar deshalb im Sinne der Formel (IIb), weil nur so durch ihren Austritt das begünstigte, symmetrische Anticyanid (IIa) entstehen kann.

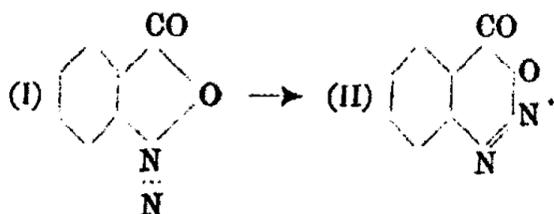
Praktisch gewinnen diese Erscheinungen dadurch an Interesse, dass sich vermittels dieser hydrazoähnlichen Additionsproducte die Syncyanide in die Anticyanide überführen lassen; so lassen sich auch solche Anticyanide glatt gewinnen, die, wie das 2.4.6-Tribromderivat  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ , durch directe Isomerisation der Syncyanide nur sehr schwierig entstehen.

Endlich ist durch diese Additionsproducte auch die Constitution des von Hantzsch und Singer erhaltenen, bereits oben erwähnten

farblosen Additionsproductes von Benzolsulfinsäure und Orthodiazobenzoësäure bestimmt, von dem bisher nur feststand, dass es seinen Eigenschaften nach kein Diazosulfon sein konnte. Die in der citirten Untersuchung vorgeschlagenen Formeln sind durch die folgenden zu ersetzen:



zu deren Ableitung man nur anzunehmen hat, dass die Orthodiazobenzoësäure, die im freien Zustande höchst wahrscheinlich Diazoniumbenzoësäure (Formel I) ist, vorher in die wirkliche Diazobenzoësäure (Formel II) übergeht und in dieser Form Benzolsulfinsäure addirt:



Und da diese Reaction mit Benzolsulfinsäure nur der Orthodiazobenzoësäure zukommt (die Parasäure bildet wie alle Diazoniumsalze unter gleicher Bedingung ein Diazosulfon), so wird dieser leichte Uebergang des Diazoniumanhydrids in das Diazoanhydrid mit der Orthostellung zusammenhängen und gerade nur durch dieselbe ermöglicht werden. Mit dieser Auffassung stimmen auch sämmtliche Eigenschaften des Additionsproductes überein, namentlich sein von den Diazosulfonen abweichendes Verhalten gegen Alkali. Dass es im Gegensatz zu der gegen Alkali unempfindlichen isomeren *p*-Diazosulfoncarbonsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , durch concentrirtes Natron in benzolsulfinsaures und diazobenzoësäures Salz gespalten wird, entspricht dem Verhalten aller anderen Benzolsulfinsäure-Additionsproducte der Diazokörper. Dass es anderseits durch Ammoniak unter Stickstoffentwicklung Salicylsäure erzeugt, erklärt sich dadurch, dass zuerst (neben benzolsulfinsaurem Ammon) das Salz der

Syn-Diazobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COONH}_4 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{OH}$ , gebildet wird, dass

dieses aber, entsprechend der Unbeständigkeit der Syndiazohydrate gegen verdünnte Alkalien und besonders gegen Ammoniak, in Stickstoff und salicylsaures Salz zerfällt.

## Experimentelles.

Die Darstellung der meisten Phenylsulfonhydrazokörner ist sehr einfach; man trägt die Azo- bzw. Diazo-Körper in alkoholischer Lösung in eine überschüssige ebensolche Lösung von Benzolsulfinsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelinder Kühlung ein, wobei die anfangs dunkelgelbe bis rothe Lösung der Azokörper allmählich weingelb oder ganz farblos wird. Nach einiger Zeit werden die gebildeten Additionsproducte durch Wasser in Gestalt weisser Flocken gefällt, während die überschüssige Benzolsulfinsäure gelöst bleibt. Die ausgefällten Phenylsulfon-Hydrazokörper werden meist am besten durch Lösen in Essigester oder Aceton und Ausfällen mit Ligroin gereinigt.



bildet sich etwas schwieriger und langsamer aus Azobenzol, als die analogen Additionsproducte aus Diazokörpern; aus der niemals durch Benzolsulfinsäure völlig zu entfärbenden Lösung von Azobenzol fallen anfangs durch Wasserzusatz röthlich gefärbte Nadelchen aus, die aber nach etwa 12-stündigem Stehen in der Reactionsflüssigkeit fast rein weiss wurden. Durch Lösen in Aceton bei 0° werden durch Ligroin lange, reinweisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 107° ausgefällt.

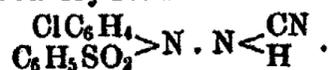
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: S 9.84.

Gef. » » 9.79.

Phenylsulfon-Hydrazobenzol ist in Aether, Alkohol und Chloroform nur schwer, kaum in Ligroin, ziemlich leicht in Aceton, Essigester und Eisessig löslich und durch Wasser in der Kälte unverändert fällbar. Jedoch zersetzen sich die Lösungen langsam schon beim Erwärmen, indem sie, ähnlich denen des Hydrazobenzols, alsdann eine röthlich-gelbe Färbung annehmen. Von Säuren und auch von wässrigen Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, sondern erst beim Erwärmen, ähnlich wie auch in rein wässriger Suspension in beide Componenten gespalten. Augenblicklich geschieht dies durch Natriummethylat oder Einleiten von Ammoniakgas in die Chloroformlösung, wobei benzolsulfinsaures Salz ausfällt und aus der Lösung reines Azobenzol auskrystallisirt.

Phenylsulfon-Hydrazochlorbenzoldiazocyanid,



(Chlorbenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure)

Parachlorbenzoldiazocyanid wird sowohl in der Synform als auch in der Antiform durch die berechnete Menge Benzolsulfinsäure sehr

rasch entfärbt, wenn man die alkoholische Lösung des Cyanids in die der Säure selbst unter 0° einträgt, wobei also eine freiwillige Umlagerung des Syncyanids in das Anticyanid noch nicht stattfindet, das Syncyanid also als solches reagiert. Das zuerst durch Wasser und sodann aus Essigester durch Ligroin gefällte Additionsproduct bildet blendend weisse Nadeln vom Zersetzungspunkt 131°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_3SO_2Cl$ .

Procente: S 10.40.

Gef. » » 10.17.

Ist leicht in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol und kaum in Ligroin löslich; es färbt sich schon beim Uebergiessen mit verdünntem Alkali durch das regenerirte Diazocyanid rothbraun, welches letzteres sich als das Antiderivat vom Zersetzungspunkt 106° erwies.

Wie bereits erwähnt, ist zur Bildung dieses farblosen Productes die Lösung des Syndiazocyanids in die der Benzolsulfinsäure einzutragen; denn beim umgekehrten Verfahren wurde selbst weit unter 0°, wie Hantzsch und Singer fanden, unter Abspaltung von Blausäure *p*-Chlordiazosulfon,  $ClC_6H_4 \cdot N : N \cdot SO_2C_6H_5$ , erhalten.

Das analoge Bromderivat,  $\begin{matrix} BrC_6H_4 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix} > N \cdot N < \begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}$ , auf dieselbe Weise entstehend, zersetzt sich bei 127°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}N_3BrSO_2$ .

Procente: S 9.09.

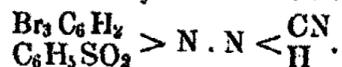
Gef. » » 8.99.

Durch verdünnte Natronlauge wird es ebenfalls in das Antidiazocyanid (Zersetzungspunkt 130°), durch Einleiten von Salzsäuregas in seine Lösung in wässrigem Aether in das aus dem Anticyanid unter denselben Bedingungen entstehende Bromdiazocarbamid,  $BrC_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$ , vom Zersetzungspunkt 165° übergeführt.

#### 2.6-Dibrombenzoldiazocyanid und Benzolsulfinsäure.

Das so ausserordentlich leicht zersetzliche und bisher nicht zum Anticyanid isomerisirbare Diorthodibrom-Syncyanid lieferte mit Benzolsulfinsäure sehr leicht ein ausserordentlich beständiges, in üblicher Weise zu reinigendes, farbloses Additionsproduct vom Schmp. 168°. Mit wässrigem Kali erzeugte es eine farbige, sehr beständige Substanz vom Schmp. 168°, die zwar nicht weiter untersucht wurde, ihren Eigenschaften nach aber zweifellos zu den Antidiazokörpern gehörte. Genauer studirt wurde die bequemer zugängliche

Tribrombenzoldiazocyanid - Benzolsulfinsäure,



Im Gegensatz zu dem abweichenden Verhalten der monohalogenisirten Syndiazocyanide ist es beim Tribrom-Syndiazocyanid gleichgültig,

ob man seine alkoholische Lösung in die der Benzolsulfinsäure einträgt, oder umgekehrt verfährt. Man erhält stets ohne Schwierigkeit in bekannter Weise das farblose Additionsproduct vom Zersetzungspunkt 162°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_8Br_2N_3SO_2$ .

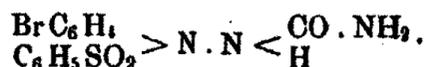
Procents: S 6.27, Br 47.05.

Gef. » » 6.39, » 46.81.

Das stereoisomere Anticyanid reagirt in völlig gleicher Weise; hervorzuheben ist aber, dass das sehr beständige Syncyanid ebenfalls als solches Benzolsulfinsäure addirt, da es bei gleicher Temperatur in alkoholischer Lösung an sich und auch bei Berührung mit anderen Säuren nicht zum Anticyanid isomerisirt wurde.

Aus dem Additionsproduct wird durch verdünntes Alkali auch bei niedriger Temperatur stets sofort das Anticyanid vom Zersetzungspunkt 147° gewonnen. Da letzteres hierbei fast rein, durch directe Isomerisation des Syncyanids aber nur unrein und in geringer Menge entsteht, so liefert die Benzolsulfinsäure das bequemste Mittel zur Ueberführung dieses Syncyanids in das Anticyanid.

*p*-Brombenzoldiazocarbamid - Benzolsulfinsäure,



Das aus dem *p*-Brom-Anticyanid durch Einleiten von Salzsäuregas in die wässrig-ätherische Lösung des Diazocyanids gefällte farbige Diazocarbamid vom Schmp. 165° liefert ein bei 151° schmelzendes farbloses Benzolsulfinsäure-Additionsproduct:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{12}N_3SO_2Br$ .

Procento: S 8.64.

Gef. » » 8.40.

Es unterscheidet sich von den Derivaten der Diazocyanide nur durch seine grössere Beständigkeit; denn es wird, auch in Lösung, von wässrigen Alkalien nicht angegriffen, sondern erst durch Natrium-methylat oder Ammoniakgas in ätherischer Lösung unter Rückbildung des Diazocarbamids gespalten.

Völlig analog verhält sich das in gleicher Weise gebildete Product aus Chlorbenzoldiazoimidoäther,  $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2) \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$  vom Schmp. 138°. Von dem Product aus Benzoldiazophenylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , wurde nur constatirt, dass es sich zwar etwas schwieriger und langsamer bildet, aber in seinen übrigen Eigenschaften nicht wesentlich abweicht. Brombenzoldiazoimidoäther,  $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{CN}$ , reagirt langsamer und weniger glatt. Doch lässt sich das etwas harzig ausfallende Benzolsulfinsäure-Product durch Abpressen auf Thon und Auswaschen mit Benzol in rein weissen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 118° erhalten. Durch Uebergiessen mit Alkali färbt es sich blauschwarz;

doch da das ursprüngliche gelbe Diazoimidocyanid sich genau ebenso verhält, kann man hieraus ebenfalls auf die Spaltung des Additionsproductes in die Componenten schliessen.

Nicht, oder wenigstens nicht glatt, reagierten mit Benzolsulfinsäure: die beiden stereoisomeren Nitrobenzoldiazocyanide,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$ . Sie lieferten zwar unter Entfärbung eine weisse Substanz, die sich jedoch leicht zersetzte. Diazoamidobenzol wird durch die Sulfinsäure zwar leicht zersetzt, erzeugt jedoch unter gewissen Bedingungen ein später zu beschreibendes Additionsproduct. Dass Diazoamidobenzol mit Benzolsulfinsäure nicht reagiert, sondern wie durch jede andere starke Säure langsam zu Amidoazobenzol isomerisirt wird, wurde bereits oben erwähnt. Phenylendiazosulfid wird aus der alkoholischen Lösung von Benzolsulfinsäure unverändert vom Schmelzpunkt  $33^\circ$ , anfangs meist ölig, wieder ausgefällt, Diazoessigester entwickelt unter gleichen Bedingungen selbst bei tiefen Temperaturen Stickstoff.

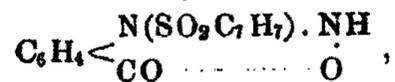
#### Orthodiazobenzoësäure und Sulfinsäuren.

In weiterer Verfolgung dieser Reaction, welche mit Benzolsulfinsäure direct zu dem von Hantzsch und Singer bereits beschriebenen weissen Additionsproduct von der nunmehr festgestellten Con-

stitution,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdots \cdots \text{O} \end{array} \right.$ , führt, wurden die analogen Pro-

ducte auch aus Toluol- und *p*-Brombenzol-Sulfinsäure dargestellt, namentlich in der Hoffnung, dass die aus letzteren durch concentrirtes Alkali entstehenden sehr unbeständigen gelben Salze von noch unbekannter Constitution etwas stabiler und damit der Untersuchung leichter zugänglich sein könnten — was jedoch leider nicht der Fall war.

#### Orthodiazobenzoë-*p*-Toluolsulfinsäure,



bildet sich nach der früher gegebenen Vorschrift <sup>1)</sup> unter Anwendung des uns von Hrn. Dr. C. Kolbe freundlichst übermittelten »Afrals« (*p*-Toluolsulfinsäure) und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Essigester bei  $160^\circ$  unter Zersetzung.

Analys: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4$ .

Procente: S 10.52.

Gef. » » 10.43.

Gegenüber Alkalicarbonaten unempfindlich, wird es nicht nur von wässrigem Ammonsalz und verdünntem Alkali, sondern auch selbst von concentrirter Lauge unter sofortiger Stickstoffentwicklung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 316.

(also ohne Bildung des erwarteten gelben Alkalisalzes) in Toluolsulfinsäure und Salicyl-Säure zersetzt; die beiden Säuren liessen sich hier leicht durch grosse Schwerlöslichkeit der ersteren in kaltem Wasser von einander trennen. Die anfangs durch die Sulfinsäure verdeckte Eisenchloridreaction der Salicylsäure tritt erst nach völliger Entfernung der ersteren auf.

**Orthodiazobenzoë-*p*-Brombenzolsulfinsäure.**

*p*-Bromtoluolsulfinsäure entsteht viel glatter, als die einfache Benzolsulfinsäure, wenn man die bisher gegebene Vorschrift<sup>1)</sup> dahin modificirt, dass man das aus dem Brombenzolsulfonchlorid durch Zinkstaub erhaltene rohe Zinksalz nicht erst in das Natriumsalz verwandelt, sondern direct mit verdünnter Säure bis zur eben beginnenden Wasserstoffentwicklung vorsichtig versetzt und dann mit Aether auszieht. Mit Orthodiazobenzoëssäure reagirt die Bromsulfinsäure erheblich schwieriger, liefert aber doch ein farbloses Additionsproduct vom Schmelzpunkt 181°; dieses erzeugte beim Zusammenreiben mit concentrirtem Natron zwar ein gelbes, jedoch sehr unbeständiges und deshalb nicht näher zu untersuchendes Salz.

<sup>1)</sup> Otto, Ann. d. Chem. 145, 11.



## Sitzung vom 8. November 1897.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr auswärtiges Mitglied, den verdienten Agricultur-Chemiker

### FRIEDRICH STOHMANN,

Professor an der Universität Leipzig,

— geboren am 25. April 1832 zu Bremen — durch den Tod verloren habe.

Der Verstorbene hat sowohl durch experimentelle Arbeiten als auch durch seine literarische Thätigkeit erfolgreich für unsere Wissenschaft gewirkt. Er ist besonders bekannt geworden durch seine breit angelegten, calorimetrischen Untersuchungen; in Deutschland war er der einzige Chemiker, welcher in dieser Richtung ein umfassendes Zahlenmaterial sammelte und dasselbe zur Ableitung von bemerkenswerthen Gesetzmässigkeiten benutzte. Sein Freund — Hr. Professor Ostwald in Leipzig — hat einen ausführlichen Nachruf für das Schlussheft der »Berichte« zugesagt.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Gieseke, Dr. Adolf, Eikendorf;  
George, Henry, Pantin;  
Capen, H. E., Tust's College;  
Dudley, Dr. Chas. B., Altoona;  
Ewell, Erwin, E., Washington;  
Mautner, Dr. A., Cöthen;  
Kiebitz, Dr. C. R., Leipzig;  
Volger, Dr. Franz, Grünau;  
Petersen, Ferd., Schweizerhalle;  
Aykroyd, Henry E., Bradford;  
Biltz, Wilh., Greifswald.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Leone, Prof. Dr. Teodore, Ufficio d'igiene, Laboratorio  
chimico, Palermo (durch P. Jacobson und R. Stelzner;  
Heiberg, Thorwald, Hôtel Terminus, Freiburg (Schweiz)  
(durch A. Bistrzycki und H. Finkenbeiner);  
Kestner, Nicolai, Geiststr. 2,  
Böcker, Th., Stumpfbiel 8,  
Tams, H., Stumpfbiel 13,  
Sieverts, Adolf, Walkemühlenweg 7 I,  
Westphalen, Wilh. von, Geiststr. 2,  
Paradies, Theophil, Walkemühlenweg 23 II,  
Henle, Karl, Düstere Eichen 17 a,  
Schulenberg, Heinrich, Stumpfbiel 8,  
Atkinson, H. M., Bürgerstr. 60 II,  
Quantz, Wilh., Lange Geismarstr. 19,  
Rath, Wilh., Lotzestr. 11 I,  
Hinrichsen, Willy, Plöck 54, Heidelberg (durch P. Jan-  
nasch und L. Gattermann);  
Schlinck, Julius, NW. Mittelstr. 60,  
Paul, Victor, N. Sellenstr. 11,  
Fränkel, Kurt, N. Linienstr. 137 I,  
Strauss, Eduard, Mittelstr. 43 II,  
Saulmann, Fritz, W. Magdeburgerstr. 25,  
Droste-Huelshoff, Albert Freiherr von, W. Mauer-  
str. 48 I, Berlin (durch H. Landolt und W. Marckwaldt).

Göttingen (durch O. Wallach  
und W. Kerp);

Berlin  
(durch S.  
Gabriel  
und R.  
Stelzner);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.  
Herausgegeben von F. B. Ahrens. II. Bd., 10. u. 11. Heft: Die ein-  
heitlichen Prüfungsmethoden der Mineralölindustrie, von S. Aisiman,  
Stuttgart 1898.
912. Mierzinski, Stanislaus. Handbuch der Farben-Fabrication. Praxis  
und Theorie. 2 Bde. Wien, Pest, Leipzig 1898.
913. Krafft, F. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie.  
3. Aufl. Leipzig, Wien 1898.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

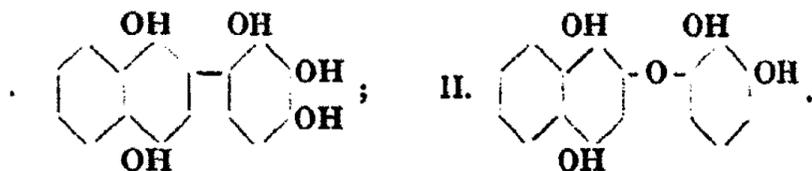
Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

454. S. Blumenfeld und P. Friedlaender:  
Ueber eine allgemeine Reaction aromatischer Chinone II.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem haben wir auf eine Reaction hingewiesen, nach welcher sich durch Vereinigung von Chinonen und Phenolen ohne Wasseraustritt farblose hydroxylreiche Verbindungen bilden. Die Aufklärung derselben bot ziemlich erhebliche Schwierigkeiten, sowohl in Folge der grossen Veränderlichkeiten der Substanzen als auch wegen der Schwierigkeit, sie auf die ihnen zu Grunde liegenden Muttersubstanzen zurückzuführen. In der vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> wiesen wir auf zwei Möglichkeiten hin, nach welchen sich Chinone und Phenole vereinigen können. Entweder konnte sich aus dem  $\alpha$ -Naphtochinon und Pyrogallol beispielsweise ein Pentaoxyphenylnaphtalin bilden oder das Reactionsproduct konnte als Tetraoxynaphtylphenyläther aufgefasst werden nach folgenden Schemata:



Betrachtet man die Substanz als nach Formel I zusammengesetzt, so hat der Vorgang ihrer Bildung ganz offenbar eine gewisse Aehnlichkeit mit der Bildung des Dinaphtylchinhydrons, das bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphtochinon entsteht und bisher als ein Dinaphtylderivat aufgefasst wird. Auch das  $\alpha$ -Naphtochinon und das Benzochinon geben bei der Behandlung mit mässig verdünnter Schwefelsäure ähnliche, wenn auch nicht so genau untersuchte Condensationsproducte<sup>2)</sup>.

Nach der Formel II verläuft die Reaction dagegen analog der Bildung von Hydrochinonaniliden, nur dass an Stelle des Restes  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  hier  $\text{OC}_6\text{H}_5$  dem Chinonmolekül einverleibt wird.

Wir versuchten eine Entscheidung zwischen beiden Formeln herbeizuführen und bedienten uns der Zinkstaubdestillation. Bei derselben durfte man unter Zugrundelegung der Formel I die Entstehung von Phenylnaphtalin erwarten und zwar war es wahrscheinlich, dass das Condensationsproduct von  $\beta$ -Naphtochinon und Pyrogallol  $\alpha$ -Phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1464.<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 194, 205.

naphthalin, die Verbindung aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Pyrogallol dagegen  $\beta$ -Phenyl-naphthalin bilden würde. Andererseits hätte ein nach Formel II zusammengesetzter Körper bei der Zinkstaubdestillation Phenyl-naphthyl-äther geben sollen, da derartige Verbindungen gegen Zinkstaub beständig sind. Leider erwiesen sich die Ausbeuten der Destillationen jedoch als zu klein, um aus den gewonnenen Producten einen sicheren Rückschluss ziehen zu können. Der grösste Theil der Verbindungen wurde anderweitig zersetzt.

Nachdem diese Methode nicht das erwartete Resultat ergab, so versuchten wir durch Bestimmung der Anzahl der Hydroxylgruppen, da sich Formel I von Formel II durch den Mehrgehalt von einem Hydroxyl unterscheidet, die Constitution der Condensationsproducte nachzuweisen. Die Acetyl- wie auch die Benzoyl-Derivate dieser Verbindungen sind in reinem Zustande leicht darstellbar. Aus der Elementaranalyse derselben lässt sich jedoch auch kein sicherer Schluss ziehen, da der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt eines Tetra- resp. eines Penta-Acetyl- oder -Benzoyl-Derivats fast übereinstimmen.

Aus diesem Grunde musste die Anzahl der Acetylgruppen durch eine directe Bestimmung derselben nachgewiesen werden. Die gewöhnliche Methode der Acetylbestimmungen durch Verseifen mit Barytwasser und Ueberdestilliren der durch Phosphorsäure freigmachten Essigsäure gab jedoch für jede Formel viel zu hohe Zahlen, offenbar, weil die Condensationsproducte in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff tiefgehende Zersetzungen erleiden.

Wir sind deshalb Hrn. Prof. Weidel zu grossem Dank verpflichtet, dass derselbe in diesen Verbindungen nach einer neuen ausgearbeiteten Methode<sup>1)</sup> Acetylbestimmungen vornehmen liess, welche diese Frage endgültig entschieden.

Darnach enthält das Acetylderivat des Condensationsproductes aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Pyrogallol vier, das des Körpers  $\alpha$ -Naphtochinon und  $\alpha$ -Naphtol zwei Acetylgruppen, und wir sind deshalb geneigt, die Condensationsvorgänge sämmtlich nach Formel II zu interpretiren.

Die Anlagerungsstelle des Phenolrestes kann für  $\alpha$ -Naphtochinon und Benzochinon nur die  $\beta$ - resp. Ortho-Stellung zu dem Chinonsauerstoff sein; für  $\beta$ -Naphtochinon ergeben sich jedoch zwei Möglichkeiten, die der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung, von welchen die erstere die wahrscheinlichere ist, nach Analogie der Anilincondensation.

Die einzelnen Verbindungen zeigen, je nach der Natur der Componenten, eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Methode wird im October in den »Monatsheften für Chemie« publicirt.

Die Oxyderivate der Diphenyläther sind in Wasser sehr leicht löslich, die der Phenyl-naphtyl- und Dinaphtyl-Aether fast unlöslich. Von Alkalien werden sie sämmtlich leicht und im ersten Moment farblos gelöst. Die Lösungen absorbiren aber ausserordentlich schnell aus der Luft Sauerstoff und färben sich zum Theil in sehr charakteristischer Weise. Es gilt dies namentlich von den Condensationsproducten aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon mit Resorcin und Pyrogallol, welche in dieser Hinsicht, wie ja auch in ihrer empirischen Zusammensetzung [ $C_{16}H_{12}O_4$ ,  $C_{16}H_{12}O_5$ ] eine gewisse Analogie mit den natürlichen Farbstoffen Brasilin,  $C_{16}H_{12}O_5$ , und Hämatoxylin,  $C_{16}H_{14}O_6$ , nicht verkennen lassen.

$\alpha$ -Naphtochinon.

Condensation mit Pyrogallol: Dioxynaphtyl-dioxyphenyl-  
äther,  $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(OH)$ .

Molekulare Mengen von  $\alpha$ -Naphtochinon und Pyrogallol werden in Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:1) versetzt. Die Lösung färbt sich in der Kälte dunkelrothbraun, vermuthlich unter Bildung eines chinhydrontartigen Productes, das sich in genügender Concentration in dunklen krystallinischen Flocken abscheidet. Bei gelindem Erwärmen tritt fast vollständige Entfärbung ein, und das Condensationsproduct scheidet sich beim Erkalten zum grösseren Theil in schwach grau gefärbten Nadelchen ab. Weitere Mengen können durch vorsichtigen Zusatz von Wasser erhalten werden. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240—246°. Die Analyse wurde bereits mitgetheilt. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Eisessig. In nicht ganz reinem Zustande färbt sie sich leicht an der Luft schwarz. In ganz reinem Zustande löst sie sich in Natronlauge im ersten Moment farblos. Die Lösung färbt sich an der Luft sehr schnell gelblich grün; die Farbe geht bei längerem Stehen in ein schmutziges Braun über.

Tetracetylderivat. Durch kurzes Kochen mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat wird der Aether vollständig acetylirt. Das auf Zusatz von Wasser sich als öliges Product ausscheidende Acetylderivat wird nach kurzem Stehen fest und kann zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt werden. Farblose Nadelchen vom Schmp. 165—170°; sehr schwer löslich in Eisessig, Essigester, Alkohol; unlöslich in verdünnter Natronlauge, beim Kochen tritt unter Lösung Verseifung ein.

Analyse: Ber. für	$C_{16}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_6$	Procents: $CO \cdot CH_3$	43.52.
»	»	»	»
»	$C_{10}H_8O(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$	»	»
	Gef.	»	»
			38.05.
			36.46.

Die alkaliunlösliche Benzoylverbindung bildet weisse Nadeln vom Schmp. 203—205°; schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leicht löslich in Essigester.

Bei der Destillation des Aethers mit Zinkstaub wurde eine kleine Menge eines festen, mit Wasserdampf flüchtigen Körpers gewonnen, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des  $\beta$ -Phenylnaphtalins (98—100°) zeigte und auch bei der Oxydation eine Verbindung von den Eigenschaften des  $\beta$ -Phenylnaphtochinons ergab<sup>1)</sup>.

Die Menge der Substanz war indessen selbst bei Verarbeitung von 20 g eine zur Analyse nicht ausreichende, und wir halten es nicht für berechtigt, aus der Bildung der Verbindung, selbst wenn  $\beta$ -Phenylnaphtalin vorliegt, einen Schluss auf die Constitution des Condensationsproductes zu ziehen, da es sich hier um eine pyrogene Reaction handeln kann.

Naphtalin trat bei der Destillation nicht auf.

Condensation mit  $\alpha$ -Naphtol: Dioxydinaphtyläther,



Die Darstellung wird in eisessigsaurer Lösung in der oben beschriebenen Weise vorgenommen. Die zunächst dunkelrothe Lösung wird fast farblos und scheidet bei Wasserzugabe farblose Nadelchen ab, welche sich an der Luft leicht braun färben und den Schmelzpunkt 240—245° haben. In Alkohol, Eisessig schwer löslich, leicht in Aether, unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. In Natronlauge löst sich der Aether mit schwachgrüner Farbe.

Diacetylderivat. Zur Gewinnung desselben wurde der Aether längere Zeit mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht und das Reactionsproduct aus viel Eisessig umkrystallisirt. Im Capillarröhrchen erhitzt, wird es gegen 240° weich, schmilzt aber bei 300° noch nicht. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester. Unlöslich in der Kälte in verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen tritt Verseifung ein.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OCOCH}_3)_2$ .  
 Procente: C 74.63, H 4.66,  $\text{COCH}_3$  22.27.  
 » Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}(\text{OCOCH}_3)_3$ .  
 Procente: C 72.89, H 4.67,  $\text{COCH}_3$  30.21.  
 Gef. » » 74.21, » 5.13, » 21.16.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 214, 24.

$\beta$ -Naphtochinon.

Condensation mit Pyrogallol: Dioxynaphtyl-dioxyphenyl-  
äther,  $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(OH)$ .

Unter Beibehaltung derselben Bedingungen wie beim  $\alpha$ -Naphtochinon erhält man auch das Condensationsproduct von  $\beta$ -Naphtochinon und Pyrogallol. Dasselbe zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 242—245°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester; unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform. Die im ersten Momente farblose Lösung in conc. Natronlauge färbt sich an der Luft zunächst bläulich rosaroth, dann braun. Die Zinkstaubdestillation gab kein positives Resultat.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}O_5$ .

Procante: C 67.60, H 4.28.

Gef. » » 67.95, » 4.37.

Acetylderivat. Dasselbe erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus Eisessig umkrystallisirt zeigt es den Schmp. 184—188°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Essigester.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_9O(OCOCH_3)_4$ .

Procante: C 63.71, H 4.42.

» Ber. für  $C_{16}H_7(OCOCH_3)_5$ .

Procante: C 63.16, H 4.45.

Gef. » » 63.90, » 4.94.

Condensation mit  $\alpha$ -Naphtol: Dioxydinaphtyläther,  
 $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_{10}H_7$ .

Derselbe bildet sich sehr leicht aus den Componenten in eisessigsaurer Lösung bei Zugabe von etwas verdünnter Schwefelsäure. Umkrystallisirt zeigt er keinen scharfen Schmelzpunkt; gegen 140° tritt Schwärzung und bei 220° Zersetzung ein. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; unlöslich in Ligroin, Chloroform. In conc. Natronlauge löst sich der Aether anfangs farblos, hierauf färbt sich die Lösung grün.

Acetylderivat. Kocht man den Aether längere Zeit mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, so bildet sich das Acetylproduct, das, aus Eisessig umkrystallisirt, unter Zersetzung gegen 220° schmilzt. Löslich in Alkohol, Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

Condensation mit Resorcin: Dioxynaphtyl-oxyphenyl-äther,  
 $C_{10}H_5(OH)(OH) \cdot O \cdot C_6H_4(OH)$ .

Die Condensation verläuft sehr glatt in eisessigsaurer Lösung, und scheidet sich der Aether bei Zugabe von Wasser quantitativ aus.

Umkristallisiert zeigt er den Schmp. 236—240°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. In conc. Natronlauge löst er sich erst rosa, worauf die Farbe in sehr kurzer Zeit in ein Blaugrün übergeht.

Acetylderivat. Dasselbe wird nach der allgemeinen Methode gewonnen und zeigt nach dem Umkristallisieren den Schmp. 169°—170°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge.

#### Benzoquinon.

Besonders leicht und glatt verläuft die Vereinigung von Benzoquinon mit Resorcin und  $\alpha$ -Naphthol unter den oben angegebenen Bedingungen. Das Resorcincondensationsproduct ist sehr leicht löslich in Wasser und kann nur aus sehr conc. Lösung in weissen amorphen resp. mikrokristallinen Massen durch Kochsalz abgeschieden werden.

Das  $\alpha$ -Naphtholderivat, weisse Flocken, ist schwer löslich; es bietet grosse Schwierigkeiten, es in kristallisierter Form zu erhalten.

Aus erster Verbindung, die wir als

Trioxydiphenyläther,  $C_6H_3(OH)(OH).O.C_6H_4(OH)$ , auffassen, liess sich durch Behandeln mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung erhalten, die aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 188—191° kristallisiert.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{19}O_7$ .

Procente: C 74.71, H 4.15.

Gef. » » 73.92, » 4.63.

Wien, Technologisches Gewerbemuseum.

#### 455. Jacob Meyer: Notiz über die Umwandlung von Aminen in Phenole.

(Eingegangen am 6. November.)

Die Beobachtung, dass bei der Methylierung von *m*-Phenylendiamin merkliche Mengen von Ammoniak und Methylaminen gebildet werden, veranlasste mich, das Verhalten einiger aromatischer Amine gegen saure Lösungen bei höherer Temperatur zu untersuchen.

Die Basen wurden mit 1—15-procentiger Salzsäure, 20-procentiger Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink, Zinnchlorür u. a. m. auf 160—250° im Rohr erhitzt. Je höher die Temperatur, um so weitgehender war die Abspaltung der Amidgruppen, aber auch die Bildung von Harz. Von letzterem wurde abfiltrirt, aus dem Filtrat

die gebildeten Phenole erschöpfend ausgeäthert, alsdann die Flüssigkeit zur Abscheidung des unveränderten Ausgangsmaterials mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert, und schliesslich durch Ansäuern und Behandeln mit Soda auf Amidophenole untersucht.

Als Beispiel führe ich die Umwandlung von *m*-Phenylendiamin an. 6 g desselben wurden mit 30 g 10-procentiger Salzsäure 8 Stunden auf 180° erhitzt. Aus dem in obiger Weise verarbeiteten Rohrinhalt erhielt ich 2 g Resorcin, 1 g unverändertes *m*-Phenylendiamin, etwas Diresorcin und Spuren von *m*-Amidophenol. Ebenso ergab Tetramethyl-*m*-phenylendiamin bis zu 30 pCt. Resorcin und Spuren von Dimethyl-*m*-amidophenol.

*p*-Phenylendiamin lieferte bis zu 20 pCt. Hydrochinon, Spuren von Phenol, Anilin, *p*-Amidophenol und bei Anwendung von Chlorzinklösung einen blauen, nicht näher untersuchten Farbstoff.

Aus *o*-Amidophenol liessen sich ca. 15 pCt. Brenzkatechin gewinnen.

Alkalisch reagirende Salzlösungen, z. B. von Natriumsulfit, blieben ohne Einwirkung auf die Basen.

Aus Obigem geht hervor, dass die lange bekannte Ueberführung von Phenolen in die entsprechenden Amine durch Ammoniak, z. B. von Resorcin in *m*-Amidophenol und *m*-Phenylendiamin, unter geeigneten Versuchsbedingungen eine Umkehrung erfährt.

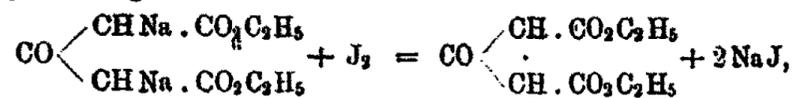
Berlin, I. Chem. Universitätslaboratorium.

456. H. v. Pechmann und Ludwig Wolmann:  
Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester.

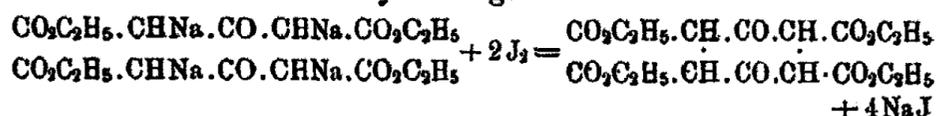
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Nachdem Natriumacetessigester durch Jod zu Diacetylbernsteinsäureester condensirt wird, war zu erwarten, dass Dinatriumacetondicarbonsäureester durch Behandlung mit Jod eine analoge Veränderung erfahre. Die Reaction konnte entweder zu einem Trimethylenring:



oder zu einem Hexamethylenring:



führen.

Der Versuch ergab, dass der Process nach der zweiten Gleichung verläuft. Der erwartete *p*-Diketoexamethylentetracarbonsäureester von Nef<sup>1)</sup> tritt aber nur intermediär auf und wird durch das Jod unmittelbar zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt<sup>2)</sup>, welcher das Endproduct der Reaction bildet.

Wenn die Ausbente auch weit hinter der Theorie zurückbleibt — sie beträgt 10—15 pCt. — so dürfte jene Verbindung durch das neue Verfahren doch zugänglicher, als bisher geworden sein.

Wendet man statt Di- den Mono-Natriumacetondicarbonsäureester, oder die entsprechenden reinen Kaliumverbindungen an, so gelangt man im Wesentlichen zu demselben Ergebniss. Aus den als Nebenproduct auftretenden Syrupen konnte bisher nichts isolirt werden. Anhaltspunkte für die Entstehung eines Trimethylderivates wurden nicht gefunden.

Ein Versuch, aus dem Dimethylacetondicarbonsäureester mittels Natrium und Jod den *p*-Diketotetramethylhexamethylentetracarbonsäureester zu erhalten, verlief bis jetzt resultatlos.

In 100 g im Vacuum rectificirten Acetondicarbonsäureesters, welche mit einem Liter absolutem Aether verdünnt werden, trägt man 23 g Natriumdraht unter Abkühlung ein und erwärmt schliesslich bis zur vollständigen Lösung. In die bewegte, wieder abgekühlte Flüssigkeit lässt man dann eine ätherische Lösung von 127 g Jod fliessen, die sofort entfärbt wird, während Jodmetall ausfällt. Schliesslich filtrirt man ab, wäscht mit Aether nach, entfärbt durch Schütteln mit Thiosulfatlösung, trocknet und verdampft. Es hinterbleibt ein braunrothes, in der Kälte theilweise erstarrendes Oel, das man auf Thon streicht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe, schwach blau fluorescirende Nadeln vom Schmp. 133—133.5°<sup>3)</sup>.

Auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften steht ihre Identität mit Hydrochinontetracarbonsäureester ausser Zweifel.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{22}O_{10}$ .

Procente: C 54.3, H 5.5.

Gef. » » 54.0, 54.0, » 5.6, 5.6.

Molekulargew. Ber. 398,

» Gef. 368; 369 in erstarrendem Benzol.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 35.

<sup>2)</sup> Wir haben uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass Diketoexamethylendicarbonsäureester durch Jod, namentlich in Gegenwart von Alkali, glatt zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt wird.

<sup>3)</sup> Muthmann und Nef, Journ. Chem. Soc. 53, 449.

Zeigt die beiden von Muthmann und Nef erwähnten Formen. Die Lösungen besitzen prächtige blaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün. Die nach der Vorschrift von Nef gewonnene Säure besitzt die verlangten Eigenschaften.

Durch Oxydation mittels concentrirter Salpetersäure entsteht, wie schon von Nef beobachtet wurde, Chinontetracarbonsäureester vom Schmp. 149—150°, welcher durch Zinkstaub wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt wird.

Durch Reduction mit Salzsäure und Zinkstaub nach den Angaben Nef's entsteht *p*-Diketo-hexamethylentetracarbonsäureester vom Schmp. 142°.

457. H. von Feilitzen und B. Tollens: Ueber den Gehalt des Torfes an Pentosanen oder furfurolgebenden Stoffen und an anderen Kohlenhydraten.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Wie zahlreiche Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, gehören zu den allgemein in der Pflanzenwelt verbreiteten Stoffen die Pentosane, d. h. die Stoffe der Zusammensetzung  $C_5H_8O_4$ , aus welchen durch Hydrolyse mittelst kochender verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure Pentosen,  $C_5H_{10}O_5$  (Arabinose, Xylose und vielleicht noch andere Pentosen) entstehen.<sup>2)</sup>

Aus vielen Pflanzenstoffen sind Arabinose oder Xylose in Substanz hergestellt worden, und auf die Existenz von Pentosanen in anderen Materialien ist geschlossen worden, weil die betreffenden Pflanzenstoffe beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht Furfurol liefern.

Da aber ausser den Pentosanen und Pentosen (für welche die Furfurolbildung äusserst charakteristisch ist) aber auch andere Stoffe, z. B. die Glucuronsäure und ihre Derivate, sowie einige beim Oxydiren von Cellulose (Oxycellulose) und anderen

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. von Feilitzen, Göttingen 1897, und einer ausführlicheren, im Heft I 1898 erscheinenden Abhandlung im Journal für Landwirtschaft.

<sup>2)</sup> Eine Uebersicht der bis zum Sommer 1896 über die Pentosane und Pentosen ausgeführten Forschungen findet sich im Journal f. Landwirthsch. 1896, 171. Siehe weitere neue Untersuchungen von König, Tollens und Glaubitz, Düring, Stift, Storer u. A., z. Th. in dem oben genannten Journal. Siehe über die Bestimmung nach der Phloroglucin-Methode Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 33, 194.

Kohlenhydraten entstehende Stoffe beim Destilliren mit Salzsäure erheblich Furfurol geben<sup>1)</sup>, so kann man streng genommen aus der Furfurolbildung noch nicht auf die Gegenwart von Pentosan in den betreffenden Pflanzenstoffen schliessen, sodass Cross und Bevan deshalb den allgemeinen Namen »Furfuroide oder Furfurosane« vorziehen. Wir möchten, weil in sehr vielen Fällen der auftretenden Furfurolbildung wirklich Pentosen hergestellt worden sind, vorläufig und mit einiger Reserve den einmal eingeführten Namen »Pentosane« beibehalten.

Die Pentosane sind allgemein in verholzten Zellen und dort in Begleitung der sog. Ligninstoffe vorhanden, und bis jetzt ist aus Pflanzenstoffen, welche die sog. Ligninreactionen geben, d. h. welche sich z. B. mit Phloroglucin und Salzsäure roth und mit schwefelsaurem Anilin gelb färben, fast stets Arabinose oder Xylose hergestellt worden.

Von Interesse ist es, dem Werden und Vergehen der Pentosane in den Vegetabilien nachzuforschen, und die Arbeiten von de Chalmot, von Cross und Bevan, von Goetze und Pfeiffer sowie von dem Einen von uns bewegen sich auf diesem Gebiete.

Es scheinen die Pentosane, sobald sie sich gebildet haben, recht wenig zersetzlich zu sein, und hierauf deutet unter Anderem, dass in den Zersetzungsproducten organischer Gewebe, welche als Humus sich in der Erde befinden, noch Pentosane (oder auch Oxycellulose oder dergl.) sich befinden, denn de Chalmot hat durch Destillation von humoser Erde mit Salzsäure Furfurol erhalten, und zwar annähernd im Verhältniss der jeweilig vorhandenen Humussubstanz.

Aus Pflanzenstoffen ist durch Vermoderung der Torf unserer Moore hervorgegangen, und interessant schien es, den Torf auf die Gegenwart von Pentosan zu untersuchen. Der Eine von uns (v. Feilitzen) hat eine Reihe von Proben Torf aus den oberen, mittleren und unteren Schichten verschiedener Torfmoore, sowie von Sphagnum, aus welchem der Torf z. Th. entsteht, genau auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasser, Asche untersucht und diese Resultate ausführlich in seiner Dissertation und in einer im Journal für Landwirtschaft erscheinenden Abhandlung niedergelegt.<sup>2)</sup> Wir haben uns zu der Untersuchung derselben Torfproben auf den Gehalt an Pentosan sowie an Kohlenhydraten überhaupt vereinigt.

<sup>1)</sup> Siehe die Forschungen von Cross und Bevan z. Th. mit Beadle u. Smith (z. B. Chem. News B. 10 v. 11. Dec. 1894; diese Berichte 28, 1943) von Hancock u. Dahl (diese Berichte 28, 1558) und von Krüger u. Tollens (Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 44).

<sup>2)</sup> Ein Theil der Zahlen für die Zusammensetzung des Torfes findet sich in der Tabelle I dieser Abhandlung.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass alle Torfproben beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure Flüssigkeiten liefern, in welchen man mittelst Phloroglucin und concentrirter Salzsäure nach der Absatzmethode<sup>1)</sup> die charakteristischen Spectralreactionen der Pentosane hervorrufen kann, und, nachdem wir beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht stets Furfuroreaction erhalten hatten, haben wir die Proben nach dem Verfahren von Krüger und Tollens<sup>2)</sup> systematisch auf den Gehalt an Pentosan untersucht.

In der Dissertation von Dr. von Feilitzen findet man die Einzeldaten der Untersuchung, hier begnügen wir uns mit Anführung der Tabelle, in welcher einerseits die Resultate der von von Feilitzen ausgeführten Kohlenstoffbestimmungen und andererseits die Ausbeuten an Furfurol und die daraus berechneten Procentgehalte an Pentosan sich befinden.

Tabelle 1.

In der aschenfreien Trockensubstanz sind in Procenten enthalten:

1	2	3	4
	C pCt.	Furfurol pCt.	Pentosan pCt.
<i>Calluna vulgaris</i>	—	8.35	15.36
<i>Sphagnum cuspidatum</i>	49.80	7.99	14.70
Gereinigte Torfstreu	—	6.20	11.41
Speckener Moor			
a) 20—100 cm Tiefe	51.08	6.98	12.75
b) 100—200 » »	53.52	5.80	9.75
c) 200—300 » »	58.66	8.19	5.87
Ocholter Moor			
a) Oberfl. — 20 cm Tiefe	55.47	3.40	6.26
b) 20— 60 cm »	55.06	3.48	6.40
c) 60—100 » »	58.25	1.45	2.65
d) 100—120 » »	58.23	1.19	2.18
e) 180—200 » »	57.57	1.8	3.31
Wörpedorfer Moor			
a) Oberfl. — 10 cm Tiefe	54.32	4.89	8.08
b) 10— 38 cm »	51.92	6.08	11.19
c) 38— 98 » »	52.17	5.87	10.80
d) 98—117 » »	54.28	4.74	8.72
e) 117—153 » »	57.41	2.22	4.08
f) 153—183 » »	57.19	2.30	4.23
g) 183—211 » »	58.82	1.44	2.65

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1202.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 33, 42, 194.

Die angegebenen Zahlen zeigen, dass der Torf ganz beträchtliche Mengen Pentosan enthält, und zwar am meisten in den oberen, weniger zersetzten Schichten; in den tieferen Schichten nehmen die Pentosane ab, und man sieht, dass der Gehalt des Torfes an Kohlenstoff und die Pentosan-Procente sich einander annähernd entgegengesetzt bewegen.

Bei über 2 Meter Tiefe und einem auf ca. 58 pCt. gestiegenen Kohlenstoffgehalt enthielten die Proben noch 2.65 resp. 5.87 pCt. Pentosan, und das letztere ist folglich gegen die zersetzenden Agentien des Bodens sehr resistent, was auch de Chalmot hervor-gehoben hat.

Nach Feststellung dieser Gehalte an Pentosan haben wir uns der Untersuchung der Torfproben auf andere Kohlenhydrate zu-gewandt, und u. A. die Untersuchung auf Cellulose vorgenommen.

Leider fehlt es bis jetzt an einer wirklich vertrauenswerthen Me-thode zur genauen Cellulosebestimmung<sup>1)</sup>, und wir haben uns mit Untersuchung der Torfproben durch Schmelzen mit Kali nach Lange's Methode begnügt, welche zwar immer zu wenig Cellulose, aber doch voraussichtlich vergleichbare Resultate liefert.

Wir erhielten (s. die Einzeldaten in der Dissertation sowie der grösseren Abhandlung im Journal für Landwirthschaft):

Aus	Im Mittel
Sphagnum cuspidatum . . . . .	21.11 pCt. Cellulose
Speckener Moor	
a) 20—100 cm Tiefe . . . . .	15.20 " "
b) 100—200 " " . . . . .	6.87 " "

Die noch stärker zersetzten Proben aus den allertiefsten Schichten des Moores lieferten beim Schmelzen mit Kali zwar auch Rückstände, diese waren jedoch nicht mehr einigermaassen hell und rein, sondern so schwärzlich, dass man sie unmöglich als annähernd reine Cellulose ansehen konnte.

Ob die oben erhaltenen 6.87—21.11 pCt. wirklich ziemlich reine Cellulose sind, möge dahin gestellt bleiben; jedenfalls ergibt sich aber, dass der Cellulosegehalt des Torfes von oben nach unten schnell abnimmt.

Dass im Torf Cellulose wirklich enthalten ist, haben wir später nachgewiesen (s. u.). Zur Untersuchung des Torfes auf hy-drolysirbare Kohlenhydrate haben wir denselben in einem

<sup>1)</sup> Man findet über Cellulosebestimmungsmethoden und über die Kali-Schmelz-Methode Näheres in der Abhandlung von Suringar und Tollens in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 712, 742.

Müncke'schen Autoclaven<sup>1)</sup> durch 1½-stündiges Erhitzen mit 1-procentiger Schwefelsäure auf 130—135° aufgeschlossen.

Um das Metall des Digestors zu schützen, haben wir einen Einsatz aus Blei anbringen lassen. Grössere Mengen des Torfes haben wir mit der zugehörigen Säure direct in den Apparat gebracht, kleinere Mengen in eingesetzten Flaschen, und zu diesem Zwecke ist ein Gestell aus durchlochtem Kupferblech in den Apparat gesetzt worden.

Nach dem Erkalten wurden die Flüssigkeiten abgepresst, mit Calciumcarbonat entsäuert, vom Gyps abfiltrirt, eingedampft, mit Alkohol von sich abscheidendem Gummi und Gyps möglichst befreit und die dann durch Verdunsten erhaltenen Syrupe nach den meistens von dem Einen von uns gefundenen und erläuterten Principien auf die etwa entstandenen einzelnen Glycosen geprüft<sup>2)</sup>.

In Hinsicht der Einzelheiten müssen wir auf die Dissertation verweisen und hier nur die allgemeinen Resultate mittheilen.

Zuerst wurden 80 g Sphagnum mit 2000 ccm 1-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt. Aus dem schliesslich erhaltenen Syrup liess sich durch Oxydation mit Salpetersäure 6.12 pCt. Schleimsäure isoliren, was ca. 8 pCt. Galactose in dem Syrup entsprach. Durch Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht und Fällen des Destillates mit Phloroglucin erhielten wir als Phloroglucid so viel Furfurol, wie 19.3 pCt. des Syrup an Pentosen entspricht. Dextrose durch die Zuckersäure-Bildung mittels Salpetersäure nachzuweisen, gelang nicht (wohl, weil zu viel Beimengungen vorhanden waren), ebenso wenig liess sich mit Phenylhydrazinacetat Mannose entdecken, mit Resorcin und Salzsäure zeigte sich dagegen schwache Röthung, was auf Lävulose deutet.

Als 300 g einer gewöhnlichen Torfstreu, welche vorher mit 2-procentigem Ammoniak, Wasser, 2-procentiger Salzsäure, Wasser von Salzen und Sonstigem möglichst befreit worden war, mit 3000 ccm 1-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt waren, erhielten wir auf die oben beschriebene Weise einen Syrup, in welchem wir mit essigsaurem Phenylhydrazin Mannose nachwiesen, und aus welchem wir mit Salpetersäure so viel Schleimsäure erhielten, wie 5.8 pCt. des Syrup an Galactose entspricht, und welcher die Lävulose-Reaction gab.

Zur Prüfung auf Pentosen benutzten wir den Syrup, welchen wir von einem ähnlichen Versuche erhalten hatten, und welchen wir zur Zerstörung von gährefähigen Glykosen mit Hefe und Hefengähr-

<sup>1)</sup> Eine zu dem Apparate passende Druckpumpe erlaubt, denselben jederzeit durch Einpressen von Wasser einerseits auf guten Schluss, andererseits auf Widerstandskraft bei höchstem Druck zu prüfen.

<sup>2)</sup> S. Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, II, S. 51 ff.

Lösung hatten gähren lassen. Dieser Syrup gab beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Osazon, von welchem 0.2577 g 37 ccm Stickstoff von 758 mm und 8° gaben, welches also 17.30 pCt. Stickstoff enthielt. Das Pentosazon schmolz bei 130°, also nicht bei gegen 160°, dem Schmelzpunkt von Arabinosazon und Xylosazon, was darauf deutet, dass vielleicht ausser den obigen Pentosen oder statt derselben noch andere Stoffe gegenwärtig gewesen sind.

Die bei diesem Hydrolysiren des Torfes gebliebene braune Masse haben wir durch Aufschliessen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei bekanntlich, falls Cellulose gegenwärtig ist, Dextrose entstehen muss, auf Cellulose geprüft.

Je 20 g des ausgewaschenen, getrockneten und dann fein gemahlenden Rückstandes wurden nach Flechsigs's Vorschrift mit einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 20 g Wasser aufgeschlossen, nach einer Stunde mit 80 g Wasser, am folgenden Tage mit 2½ Liter Wasser verdünnt, 5 Stunden gekocht, dann entsäuert, eingedampft, mit Alkohol behandelt u. s. w.

Es resultirte eine kleine Menge Syrup, welche keine Pentosanreaction gab, wohl aber beim Abdampfen mit Salpetersäure Zuckersäure lieferte, denn es gelang, auf die gebräuchliche Art zuckersaures Kali zu gewinnen. 0.0595 g desselben liessen beim Glühen 0.0301 g Silber oder 50.59 pCt., während  $C_6H_8Ag_3O_8$  50.94 pCt. Ag verlangt.

Durch diese Beobachtung ist die Gegenwart von Cellulose im Torf wenigstens höchst wahrscheinlich geworden, und durch die Untersuchung der hydrolytisch erhaltenen Syrupe sind Mannose, Galactose, Lävulose und Pentosen so gut nachgewiesen, wie es jetzt möglich ist.

Neben den so im Torf nachgewiesenen Stoffen, d. h. Cellulose und den als Muttersubstanzen der eben genannten Glycosen vorhandenen Polysacchariden Mannan, Galactan, Lävulan und Pentosan sind jedoch jedenfalls noch andere zu den Humin- oder auch den Lignin-Stoffen zu rechnende Substanzen vorhanden, und dies erklärt die mannigfachen, bei der Arbeit angetroffenen Schwierigkeiten.

**458. H. von Feilitzen und B. Tollens: Gährungsversuche mit Torf<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Es fehlt nicht an Vorschlägen, den in unseren Mooren reichlich vorhandenen Torf als Material zur Alkoholbereitung zu verwerthen, und wir verweisen in dieser Hinsicht auf die Zeitschrift für Spiritusindustrie, die betreffenden Handbücher sowie die von dem Einen von uns in seiner Dissertation niedergelegte Uebersicht<sup>2)</sup>.

Diese Vorschläge beruhen auf der Aufschliessung des Torfs mit Schwefelsäure und der Vergärung der so entstandenen Glykosen mit Hefe.

Die Ausbeute an Alkohol soll ca. 6 L aus 100 kg trockenem Torf sein (z. B. 62 L aus 1000 kg). Zugleich wird jedoch angegeben, dass die in dem aufgeschlossenen Torfe vorhandene, mittels Fehling'scher Lösung bestimmte Menge an Glykosen bei der Gärung nur sehr unvollständig in Alkohol übergehe, und dass dadurch die oben angegebene, immerhin geringe Ausbeute an Alkohol erklärt werde (100 kg Stärke können gegen 60 L Alkohol, also ca. das Zehnfache der obigen Menge, liefern).

Wie oben von uns angegeben, liefert nun beim Aufschliessen mit verdünnter Schwefelsäure der Torf neben gärfähigen Glykosen ziemlich viel Pentosen, welche nach den Untersuchungen von Stone, Tollens und Anderen der Alkoholgärung nicht fähig sind, und es schien uns folglich die geringe Ausbeute an Alkohol sehr erklärlich, weil eben nur ein Theil der durch Fehling'sche Lösung angezeigten Glykosemenge wirklich der Alkoholgärung anheimfallen kann.

Wenn z. B. Berkahn<sup>3)</sup> nur bis 28 pCt. der Menge Alkohol erhalten hat, welche er nach den Resultaten der Glykosenbestimmung erwartete, so ist dies dadurch erklärlich, dass ein grosser Theil der von ihm bestimmten, die Fehling'sche Lösung reducirenden Stoffe nicht der Alkoholgärung fähig gewesen ist.

Um dies näher zu prüfen, haben wir eine Reihe von eigenen Gährversuchen ausgeführt, von denen wir als Beispiel nur die Resultate der folgenden hier näher anführen, während wir im Uebrigen auf die Dissertation verweisen.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von Dr. H. von Feilitzen und einer ausführlicheren Abhandlung im Journal f. Landwirthschaft.

<sup>2)</sup> Siehe auch Journ. f. Landwirthschaft 1898, H. 1.

<sup>3)</sup> Die näheren Citate aus der Zeitschrift für Spiritus-Industrie, der Chemiker-Zeitung u. s. w. findet man in der Dissertation.

Zuerst haben wir auf die oben beschriebene Art im Autoclaven 300 g Torfstreu (unbekannter Herkunft) mit 3000 ccm 1-procentiger Schwefelsäure aufgeschlossen, die Flüssigkeit abgepresst, mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, filtrirt, auf 750 ccm eingedampft, mit Hefewasser (mit frischer Hefe gekochtem und filtrirtem Wasser als Hefenahrung) und 10 g frischer Hefe von der hiesigen städtischen Lagerbierbrauerei versetzt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 5 Tage lang der Gährung überlassen.

Beim Abdestilliren aus dem mit einem ca. 40 cm hohen Kugelaufsatz <sup>1)</sup> versehenen Kolben erhielten wir

69 ccm von 15.30 Vol.-pCt. Alkohol	=	10.5570 ccm
48 » » 1.42 » »	=	0.6816 »
89 » » 0.60 » »	=	0.5340 »

oder zusammen 11.7726 ccm = 9.3451 g absoluten Alkohol.

Dies ist auf 300 g lufttrocknen Torf mit 4.33 pCt. Asche und 90.13 pCt. Trockensubstanz, d. h. auf 257.4 g aschefreie Torfsubstanz berechnet, 3.63 pCt. Alkohol.

Bei einem anderen Versuche mit 250 g einer vorher mit Ammoniak und verdünnter Säure extrahirten Torfstreu wurde, um möglicher Weise die Ausbeute zu verbessern, erstens die Flüssigkeit nicht abgepresst, sondern die ganze Masse neutralisirt und mit Hefe und Hefewasser versetzt, und zweitens fand die Gährung nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern im Thermostaten bei ca. 25° statt.

Es wurden 4.84 pCt. des Torfes an Alkohol erhalten.

Bei den folgenden Versuchen, bei welchen zugleich Glykosenbestimmungen mittels Fehling'scher Lösung nach Allihn's Verfahren ausgeführt wurden, brachten wir geringere Mengen Torf bestimmter Herkunft zur Anwendung, indem wir je 20 ccm der von uns früher untersuchten Proben in Glaskolben mit je 200 ccm 1-procentiger Schwefelsäure zusammenbrachten, 2 bis 3 solcher Kolben zugleich in den mit einem Gestell aus durchlöcherter Kupferblech<sup>2)</sup> versehenen Autoclaven setzten und in demselben auf 130–135° erhitzten.

Nachher wurden den einzelnen Kolben zur Neutralisation kohlen-saurer Kalk und ferner Hefewasser und Hefe zugesetzt. Die Gährung liessen wir bei den ersten Versuchen in gewöhnlicher Zimmertemperatur, bei den späteren im Thermostaten bei ca. 25–30° vor sich gehen.

Andere Kölbchen gleichartigen Inhalts wurden zur Bestimmung der beim Aufschliessen mit Schwefelsäure entstandenen Glykosen mittels Fehling'scher Lösung nach Allihn verwandt.

Wir gewannen auf diese Weise Kenntniss sowohl von der Alkoholausbeute aus dem Torf, als auch von der (auf Dextrose

<sup>1)</sup> Siehe Märcker. Handbuch der Spiritus-Fabrication.

berechneten) Menge Glykosen, welche vor der Gährung vorhanden waren. Durch die früher beschriebenen Versuche der Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht besaßen wir ferner Kenntniss von der Quantität Pentosan in den betreffenden Torfproben und wussten folglich, wie viel Pentosen hieraus entstanden und in den betreffenden Flüssigkeiten vorhanden sein mussten.

Durch Abzug dieser Pentosen von der mit Fehling'scher Lösung bestimmten Gesamt-Glycosemenge ergab sich dann die Menge an gahrfahiger Glycose. Ferner war interessant, die Ausbeute an Alkohol mit dem Kohlenstoffgehalt der betreffenden Torfproben zu vergleichen, wozu die Resultate der von Feilitzen ausgeführten Verbrennungsanalysen die Daten lieferten.

Da in der Dissertation die Einzeldaten der Versuche verzeichnet sind, mögen hier nur die Gesamtergebnisse mitgeteilt werden.

Nach der Tabelle auf S. 2573 enthalten die 3 Proben Torf aus dem Speckener Moor folgende Mengen an Kohlenstoff und an Pentosan, welch' letzteren die daneben gestellten Mengen an Pentosen entsprechen.

Speckener Moor	C pCt.	Pentosan pCt.	Den Pentosanen entsprechende Menge Pentosen (132:150)
I. Tiefe von 20—100 cm	51.08	12.75	14.49
II. » » 100—200 »	53.52	9.75	11.08
III. » » 200—300 »	58.66	5.87	6.67

In der folgenden Tabelle finden sich die in den oben geschilderten Versuchen erhaltenen Zahlen für Gesamtglykosen und Alkohol, sowie die oben angeführten Zahlen für die Pentosen; es folgen weiter in Col. 4 die Zahlen welche bleiben, wenn man die Pentosen-Procenete von den Gesamtglykosen-Proceneten abzieht, und in Col. 5 die hieraus nach der gebräuchlichen Art berechneten Procenete an Alkohol. Diesen in Col. 5 befindlichen berechneten Alkohol-Proceneten stehen dann in Col. 6 die factisch erhaltenen Mengen an Alkohol gegenüber.

1	2 Zucker vor der Ver- gährung. pCt.	3 Pen- tosen pCt.	4 Vergahrbar (Gesamt- zucker minus Pentosen). pCt.	5 Berechnete Menge an Alkohol. pCt.	6 Erhaltene Menge an Alkohol. pCt.
Speckener Moor I.	27.87	14.49	13.38	6.84	6.79
» » II.	22.71	11.08	11.63	5.94	5.46
» » III.	11.22	6.67	4.55	2.33	1.48

Diese bei constanter, bester Gahrungstemperatur erhaltenen Mengen Alkohol stimmen gut mit denen überein, die man aus dem Gehalte an ursprünglichem Zucker minus Pentose berechnet, dagegen gar nicht mit denjenigen, welche man aus den gesammten Zuckermengen berechnet, welche in dem aufgeschlossenen Torfe mittels Fehling'scher Lösung bestimmt und bisher meistens als Dextrose oder Traubenzucker angesehen worden sind.

Es ist folglich klar, dass in unseren Versuchen es nur die Hexosen (Dextrose, Lävulose, Mannose und theilweise Galactose) gewesen sind, welche den Alkohol geliefert haben; die Pentosen sind unvergohren zurückgeblieben, und sie sind die Ursache der stets bemerkbaren, starken, nach der Gährung gebliebenen Reduktionskraft der Flüssigkeiten <sup>1)</sup>.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass man die Pentosane des Torfes, welche nicht im Stande sind, gahrungsfahige Glykosen zu liefern, bei den Versuchen, aus Torf Spiritus zu gewinnen, sehr berücksichtigen muss.

Die am wenigsten zersetzten, oberen Torfschichten liefern, wie auch Andere gefunden haben, mehr Alkohol, als die unteren, sehr dunklen und an Kohlenstoffreicheren Schichten.

Aus den bei den verschiedenen Gahrproben gewonnenen verdünnten Alkoholflussigkeiten wurde durch Vereinigung, Rectification

<sup>1)</sup> Nach dem Abschluss und der Zusammenstellung unserer Arbeit ist uns eine Abhandlung von Cross und Bevan (Separatdruck aus dem Journal of the Federated Institutes of Brewing Vol. III, No. 1, January 1897) zugekommen, in welcher gezeigt wird, dass die Stoffe der Biertreber, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurole geben, und welche nach der oben gegebenen Definition als Pentosan betrachtet werden, welche aber Cross und Bevan Furfuroide nennen, zum grossen Theil und zuweilen vollständig durch die Gährung mit Hefe zersetzt werden.

Es ist dies ein auffallendes Resultat, denn es bestehen nach den Untersuchungen von Stone und Tollens (Ann. d. Chem. 149, 242) sowie von C. Schulze und Tollens (Landw. Versuchsstationen 40, 367) die »Furfuroide« der Biertreber wenigstens zum grossen Theil aus wirklichen Pentosanen, da aus Biertrebern Arabinose und Xylose in Substanz hergestellt sind, welche der Alkohol-Gährung nicht fähig sind.

Vielleicht sind sie einer anderen Gahrungsart verfallen.

Bei anderen Versuchen von Cross und Bevan sind übrigens die Furfuroide nur theilweise in der Gährung zersetzt worden.

Neuere von Hrn. Schöne im agric.-chem. Labor. in Göttingen mit Biertrebern und mit Jute angestellte Gährungsversuche haben ebenfalls theilweise Zersetzung der sogen. Pentosane der eben genannten Materialien, und zwar besonders unter Bildung von Säuren, gezeigt. Näheres hoffen wir bald mitzutheilen.

und schliesslich Entwässerung mit trockenem kohlensaurem Kalium eine kleine Quantität starker Alkohol abgeschieden, welcher einen fuseligen Geruch besass und mit Anilinacetatpapier die für Furfurol charakteristische Rothfärbung, welche früher als Reaction auf Fuselöl angesehen wurde, zeigte.

Die von uns erhaltenen Ausbeuten an Alkohol stimmen gut mit denen der früheren Autoren überein, welche aus 1000 kg trockenem Torf 62–63 L Alkohol oder 4.92–5 pCt. Alkohol gewonnen haben, denn wir erhielten, wie angegeben, aus den beiden oberen Schichten des Moores 5.46 und 6.79 pCt. Alkohol auf aschefreie Trockensubstanz berechnet, und dies beträgt auf gewöhnlichen lufttrocknen Torf mit wenigstens 20 pCt. Wasser oder Verunreinigungen umgerechnet 4.37 und 5.43 pCt.

Ob die Spiritusfabrication aus Torf im Grossen ausführbar ist, ob nicht das Volum der Massen und die Kosten der Aufschliessung zu gross sind, und ob das Verfahren ökonomisch brauchbare Resultate liefert, wollen wir hier nicht erörtern.

**459. H. v. Feilitzen und B. Tollens: Ueber angebliche Huminbildung aus Zucker durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.**

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

In einer Arbeit von Benni »Ueber die Entstehung des Humus<sup>1)</sup>« hat dieser Autor, von der Annahme ausgehend, dass die Humification ein Oxydationsprocess sei, versucht, durch Einwirken oxydirender Mittel Zucker in Humus zu verwandeln.

Die Oxydation beschreibt er folgendermaassen:

»Wird eine mässig concentrirte Zuckerlösung mit einer verdünnten, neutralen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so wird das Permanganat entfärbt und der Zucker färbt sich. Nach genügendem Zusatz des Oxydationsmittels gerinnt die jetzt braune Flüssigkeit. Wird die steife Masse umgerührt, so fallen dunkelbraune Flocken zu Boden, und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt vollständig klar. Nach dem Abfiltriren und Trocknen der Masse erhält sie ein schwarzes, körniges Aussehen und zeigt, wie durch Zahlen dargethan werden soll, denselben Procentgehalt an Kohlenstoff, Sauerstoff und

<sup>1)</sup> Dissertation, Giessen 1896. Zeitschr. f. Naturwissenschaften, Band 69.

Wasserstoff wie das von Hoppe-Seyler u. A. aus Zucker durch Kochen mit Säuren dargestellte Humin.«

Der Verfasser hat auch Huminsäure in ähnlicher Weise dargestellt, aber dabei eine schwach alkalische Permanganatlösung benutzt und, als die Flüssigkeit dunkelbraun wurde, etwas Salzsäure zugesetzt, um die Huminsäure zu fällen. Er legt aber ein besonderes Gewicht darauf, dass nicht zu viel Salzsäure zugesetzt wird, weil »ein Ueberschuss an Salzsäure die Rückbildung der frisch gefällten Huminsäure in Zucker bewirkt«. (!?)

Es wird gesagt, dass die von der Huminsäure erhaltenen Zahlen mit denen des Humins übereinstimmen, und dass Humin und Huminsäure 64.41 pCt. C und 3.78 pCt. H enthielten, doch fällt das Fehlen bestimmter analytischer Beläge auf. Ferner fällt auf, dass gar nicht angegeben ist, was aus dem Permanganat wird, denn man sollte doch denken, dass sich braune Manganoxyde bei der obigen Reaction ausscheiden müssen, wie dies bekanntlich bei den Oxydationen mit neutralem oder alkalischem Permanganat<sup>1)</sup> allgemein stattfindet.

Demzufolge erschien die Annahme Benni's, die betreffenden Niederschläge seien lediglich Huminsubstanz gewesen, wenig glaublich.

Doch war es, um die Sache völlig aufzuklären, erforderlich den Versuch Benni's zu wiederholen, und dies haben wir bei Gelegenheit der obigen Arbeiten mit Torf ausgeführt.

Wir folgten den Angaben Benni's, indem wir 20 g Rohrzucker in 100 ccm Wasser lösten, bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 2000 ccm Wasser zusetzten und die durchgeschüttelte Mischung bis zum nächsten Tage sich selbst überliessen. Es hatte sich dann ein brauner flockiger Niederschlag gebildet, während die darüberstehende Flüssigkeit ganz farblos war.

Die Masse wurde abgepresst.

Das Filtrat enthielt, ausser noch unverändertem Rohrzucker, auch Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Der Niederschlag wurde erst mit Wasser durch Decantiren ausgewaschen, dann, als die Flüssigkeit etwas bräunlich blieb, einige Male mit Alkohol angerührt, decantirt und in kleinen Portionen abfiltrirt, auf dem Filter mit Alkohol und Aether gewaschen, wieder in Alkohol aufgeschlämmt, zum zweiten Male abfiltrirt und gewaschen, auf porösen Thontellern und schliesslich im Trockenschranke bei 105° 4 Stunden getrocknet.

<sup>1)</sup> Einige literarische Nachweise über diese Reaction findet man in der Dissertation.

Die so erhaltene schwarzbraune Substanz löste sich in conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung, ferner in verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Oxalsäure oder schwelliger Säure, zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit, und Huminsubstanz oder dergl. schied sich nicht im Geringsten ab.

Als ein Pröbchen auf Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gehalten wurde, zeigte sich eine schöne Kalium-Reaction, doch war beim Legen des Productes auf feuchtes Lackmuspapier keine alkalische Reaction zu bemerken.

Die Analysen des auf obige Weise sorgfältig gereinigten Niederschlages zeigten folgende Zahlen:

Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80.64	80.40 pCt. <sup>1)</sup>
K <sub>2</sub> O	9.37	9.60 »
C	0.67	0.53 »
H	0.93	0.94 »

Oder:

Mn	57.96 pCt.	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.34 pCt.
K	7.87 »	entsprechend K <sub>2</sub> O	9.48 »
C	0.60 »	etwa C	0.60 »
H	0.93 »	H <sub>2</sub> O	8.37 »
Rest (O)	32.64 »		100.79 pCt.

oder einer ähnlichen Gruppierung.

Aus diesen Analysen ergibt sich mit voller Bestimmtheit, dass der Niederschlag zum allergrössten Theil aus Manganoxiden und Kali besteht, denn der Gehalt von 0.5—0.7 pCt. Kohlenstoff ist ganz verschwindend. Der Gehalt von 0.93 pCt. Wasserstoff mag von etwas Hydratwasser oder hygroskopischem Wasser herrühren, oder aber z. Th. mit dem obigen Kohlenstoff als Kohlenhydrat oder auch als basisch organisch-saures Salz (Oxalat oder dergl.) vorhanden sein.

Wenn der Niederschlag weniger sorgfältig ausgewaschen und dann getrocknet wird, hält er etwas mehr Kohlenstoff. So gab eine Probe, die direct nach dem Abpressen nur auf dem Filter mit etwas Wasser gewaschen war, in 0.9526 g Substanz 0.2974 g CO<sub>2</sub> und nach einmaligem Decantiren mit Wasser und Alkohol in 0.6168 g Substanz 0.0372 g CO<sub>2</sub>, folglich enthielten die Substanzen:

Abgepresst und nur mit Wasser gewaschen . . .	8.51 pCt. C
Noch einmal mit Wasser und Alkohol decantirt . . .	1.64 » »
Das reinste Product . . . . .	0.60 » »

<sup>1)</sup> Ueber die Ausführung der Analysen lese man die Dissertation nach.

Aus unserer Untersuchung geht deutlich hervor, dass der durch Oxydation von Zucker mit Kaliumpermanganat erhaltene braune Niederschlag mit Huminsubstanz nichts zu thun hat, und dass die Angabe, dass Huminsubstanz aus Zucker und Kaliumpermanganat entstehe, mit voller Entschiedenheit zurückgewiesen werden muss.

**460. Heinrich Brunner und Heinrich Leins: Ueber einige Derivate des Theobromins und die Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.**

(Eingegangen am 18. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Gelegentlich der von Brunner<sup>1)</sup> zuerst veröffentlichten, später auch von E. Kunze<sup>2)</sup> mitgetheilten Methode der quantitativen Bestimmung und Trennung des Caffeïns und Theobromins mittelst Silbernitrat stellten wir noch einige Derivate des Theobromins dar, die, wenn auch nicht wesentlich Neues bietend, doch wohl hier angeführt werden mögen.

Wir stellten zunächst nach der von Strecker zuerst angewandten, später von Philips<sup>3)</sup> zur Bereitung von Aethyltheobromin benutzten Methode einige Homologe des Theobromins<sup>4)</sup> dar, indem wir scharf getrocknetes Theobrominsilber mit den betreffenden Alkyljodiden 24 Stunden lang im Druckrohr auf 100° erhitzten; der Inhalt wurde dann mit Alkohol behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation gestellt. Die so erhaltenen Homologen des Theobromins bildeten, wie dieses, körnig-krystallinische Pulver, wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser, etwas löslich in Chloroform und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol und kochendem Wasser. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben alle die Theobromin- und Caffeïn-Reaction; ihre Schmelzpunkte lagen über 270°. Auf Zusatz von Silbernitrat zu ihren wässrigen Lösungen entstanden flockige Niederschläge, die sich in Ammoniak lösten; wurde diese Lösung erhitzt, so schied sich keine Silberverbindung ab.

<sup>1)</sup> Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 10. März 1893.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, 346.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1308.

<sup>4)</sup> Heinrich Leins, Inaugural-Dissertation, 1894.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Berechnete Procente			Gefundene Procente		
Normalpropyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$	C 54.05	H 6.80	N 25.22	C 53.58	H 6.23	N 25.74
Isopropyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$	»	»	»	» 53.65	» 6.05	» 25.78
Normalbutyltheobromin $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$	» 55.92	» 6.78	» 23.73	» 55.27	» 6.70	» 23.93
Amyltheobromin $C_7H_7(C_5H_{11})N_4O_2$	» 57.60	» 7.20	» 22.40	» 57.20	» 7.14	» 22.44

Ein Versuch, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Theobrominsilber das Benzoyltheobromin zu erhalten, scheiterte.

van der Slooten<sup>1)</sup> hat vor nicht langer Zeit ebenfalls Homologe des Theobromins durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Theobrominkalium mit Alkyljodiden dargestellt und zwar Aethyl-, Propyl- und Isobutyl-Theobromin, deren Eigenschaften aber wesentlich von denen der von Philips und uns erhaltenen Homologen abweichen. Philips und wir erhielten körnig-krySTALLINISCHE Körper, deren Schmelzpunkte über 270° liegen; die van der Slooten'schen Homologen krystallisiren dagegen in weissen Nadeln und zeigen relativ niedrige Schmelzpunkte: Aethyltheobromin 164—165°; Propyltheobromin 136° und Isobutyltheobromin 129—130°. Diese Differenzen dürften kaum dadurch eine Erklärung finden, dass Philips' und unsere Derivate vielleicht noch Spuren unveränderten Theobromins enthielten<sup>2)</sup>; es scheint vielmehr die Annahme berechtigt, dass Theobrominsilber zu anderen Ergebnissen als Theobrominkalium führt und gewinnt eine Wiederholung der Versuche im vergleichenden Sinne an Interesse.

#### Nitrotheobromin, $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$ .

Wir gewannen es nach der von Schultzen<sup>3)</sup> für das Nitrocaffein angewandten Methode, indem wir Theobromin mit Salpetersäure unter Vermeidung zu starken Erwärmens eindampften. Nach einmaligem Eindampfen hinterblieb ein hellgelbes Pulver, aus welchem durch heisses Wasser die Hauptmenge des Nitrotheobromins ausgezogen wurde, während der grösste Theil des noch unveränderten Theobromins ungelöst blieb. Es ging aber auch eine kleine Menge Theobromin mit in die wässrige Lösung, welches, da es sich erst nach dem Nitrotheobromin ausscheidet, an der helleren Farbe erkannt werden konnte.

<sup>1)</sup> Chem. Centr.-Bl. 1897, 284.

<sup>2)</sup> Wir verweisen auf die analytischen Resultate, welche allerdings nicht immer sehr befriedigend sind, und auch Philips' Analyse des Aethyltheobromins ergibt 0.9 Proc. Kohlenstoff zu wenig.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1867, 614.

Es wurde deshalb die ganze Masse nochmals zur Trockne verdampft und noch zweimal in oben angeführter Weise mit Salpetersäure behandelt. So gelang es denn auch, obgleich immer noch unverändertes Theobromin vorhanden war, wenigstens den ersten Auszug frei von demselben zu erhalten. Das durch Auskrystallisiren gewonnene Product stellt ein hellgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das bei längerem Trocknen bei 100° sich dunkel färbt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt über 270°; bei 200° fängt das Product an sich stark zu bräunen. Vorsichtig erwärmt, sublimirt es ohne Zersetzung zu erleiden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$ .

Procente: C 37.33, H 3.11, N 31.11.

Gef. » » 37.26, » 3.95, » 31.13.

» » » 37.31, » 3.93, » 31.37.

#### Aminotheobromin, $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$ .

Bei dem Versuche, dasselbe aus dem Nitrotheobromin durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Schwefelammonium auf 150° darzustellen, constatirten wir, dass unter diesen Bedingungen wesentlich Theobromin zurückgebildet wird; wohl aber führte Natriumamalgam zum Ziele. Zu 1 Theil Nitrotheobromin, welches in 20 Theilen Wasser suspendirt war, wurde allmählich breiiges Natriumamalgam eingetragen; bald löste sich das Nitrotheobromin mit dunkelgelber Farbe, die vorübergehend in kirschroth umschlug. Nach zweistündiger Einwirkung des Amalgams, unter zeitweiligem Kühlen, erschien die Flüssigkeit farblos. Die Lösung wurde nun in eine kleine Menge verdünnter Salzsäure filtrirt, wobei sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, sofort das Aminotheobromin in Form eines weissen Niederschlages ausscheidet. Das Aminotheobromin ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, wohl aber in verdünnter Natronlauge und concentrirter Salzsäure. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es anscheinend ohne Zersetzung; sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 270°. Eine Stickstoff-Bestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$ .

Procente: N 35.89.

Gef. » » 36.34.

Es mag noch erwähnt werden, dass wir in gleicher Weise aus Nitrocaffein das zuerst von E. Fischer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromcaffein dargestellte Aminocaffein erhielten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 265.

## Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin.

Als wir Theobromin mit Chloroform und Phenylhydrazin im Druckrohr erhitzen, blieb — es war anzunehmen — das Theobromin unverändert; wir constatirten jedoch die Bildung weisser, glänzender Schuppen, die sich als salzsaures Phenylhydrazin zu erkennen gaben: sie reducirten Silbernitrat, gaben mit Glucose das charakteristische Glucosazon und bei der Analyse die entsprechenden Werthe:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 49.82, H 6.23, N 19.37, Cl 24.56.

Gef. » » 50.00, » 6.11, » 19.50, » 24.53.

Wir erhitzen darauf 2.5 g Phenylhydrazin mit 50 g Chloroform im Druckrohr 8 Stunden lang auf  $100^\circ$ . Beim Oeffnen des Rohres entwich Stickstoff; neben ausgeschiedenem Salmiak und salzsaurem Phenylhydrazin machte sich ein penetranter Geruch nach Isonitril geltend, das bei weiterer Behandlung sich in Anilin und Ameisensäure umsetzte. Die Reaction weiter verfolgend erkannten wir, dass das Erhitzen nicht nöthig ist, sondern dass Chloroform und Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiren und nach kurzer Zeit sich aus dem Gemisch salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet. Da das weitere Studium dieser Reaction in einer späteren Mittheilung eingehender behandelt wird, wollen wir hier nicht weiter darauf eingehen und nur noch erwähnen, dass wir unsere Aufmerksamkeit der von Elliot und Ruhemann<sup>1)</sup> gemachten Beobachtung zuwandten, nach welcher durch halbstündiges Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoholischem Kali Carbophenylhydrazin entstehen soll; dieses hätte auch in unserem Falle nach der Gleichung



sich bilden können. Diese Vermuthung bestätigte sich nicht, vielmehr müssen wir noch erwähnen, dass es uns nicht gelang, nach der Elliot und Ruhemann'schen Vorschrift Carbophenylhydrazin zu erhalten; die Reaction ist so energisch, dass dieselbe schon bei gelindem Erwärmen von Phenylhydrazin mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge fast nicht zu beherrschen ist.

Lausanne, Laboratorium der Universität, im October 1897.

<sup>1)</sup> Journal of the chemical society 53, 550.

**461. J. Tscherniac: Zur Darstellung des Monobromnitromethans.**

(Eingeg. am 3. Nov.; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die interessante Mittheilung des Hrn. Henry im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2206), welche das Interesse an den Monohalogenderivaten der nitrirten Paraffine von neuem wach ruft, veranlasst mich eine Arbeitsweise zu beschreiben, deren ich mich vor einiger Zeit zur Darstellung des Monobromnitromethans bedient habe:

15 g Nitromethan wurden in 786 g Barytwasser (23.7 g BaO im Liter) gelöst und die mit Eis gekühlte Lösung zu 39 g Brom, das in einem geräumigen Kolben mit Eisstücken überschichtet war, auf einmal zugesetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Nach Entfärbung durch schweflige Säure wurde die Lösung rasch abdestillirt, wobei wie bei der Darstellung des Nitromethans selbst verfahren wurde, sodass die wässrigen Destillate wiederholt übergetrieben wurden, bis sie kein Oel mehr ausschieden. Es wurden in dieser Weise, in vier Destillationen, 29.5 g Oel erhalten, welches bei der fractionirten Destillation am Siederohr, bei 147.5—149.5° (Barom. 742.5 mm) 18 g reinen Monobromnitromethans übergehen liess.

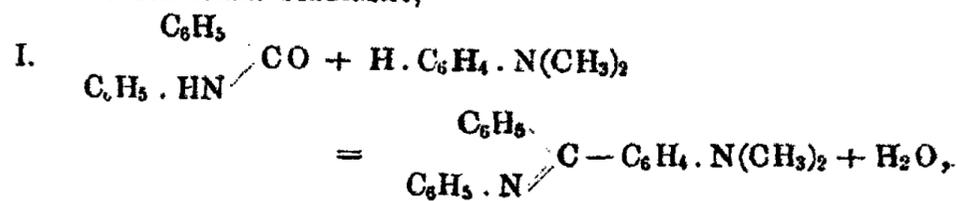
Wie man sieht, gestattet diese Arbeitsweise die immerhin umständliche Darstellung des Natriumsalzes vollständig zu umgehen.

**462. E. Noeltig: Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe.**

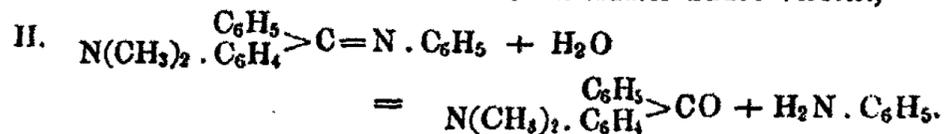
(Eingeg. am 3. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

In dem den Farbwerken Höchst gehörigen D. R. P. 41751 (vom 10. April 1887) wird folgendes allgemeine Verfahren zur Darstellung von Dialkylamidobenzophenonen beschrieben:

Benzanilid wird bei Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  mit einem tertiären aromatischen Amin condensirt,



und das entstandene Auramin mittels verdünnter Säure verseift,

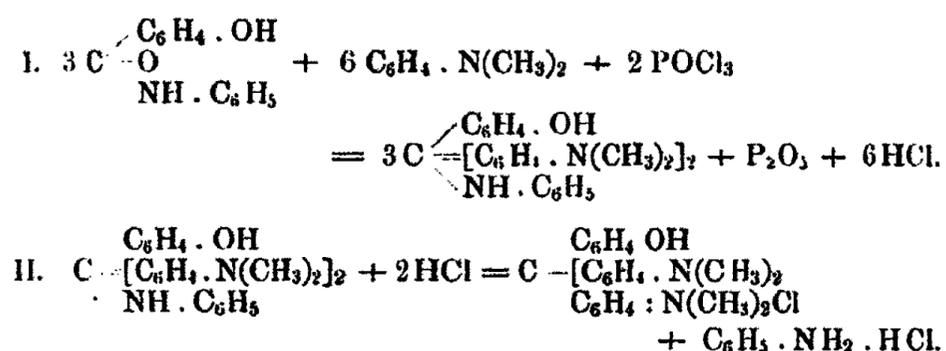


Ein eigenthümliches Abweichen von diesem Reactions-Schema beobachtete ich bei der Einwirkung von Dimethylanilin auf Salicylanilid. Die Arbeitsbedingungen waren folgende:

Zu 15 g Salicylanilid und 40 g Dimethylanilin wurden allmählich 15 g Phosphoroxchlorid hinzugegeben, wobei die Temperatur 120 bis 130° nicht überstieg. Nachdem die erste heftige Reaction vorüber und die Temperatur auf etwa 100° gesunken war, wurde noch 6 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse, die ein metallisches Aussehen angenommen hat, wird in kochendem Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt ist, gelöst, und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Die Ausbeute betrug 24 g, entsprechend 89.6 pCt. der Theorie.

Der Körper zeigte alle Eigenschaften eines Malachitgründerivates. Durch Reduction wurde eine Leukobase erhalten, die sich als identisch erwies mit der von O. Fischer<sup>1)</sup> durch Condensation von Salicylaldehyd mit Dimethylanilin erhaltenen.

Der Verlauf der Reaction ist augenscheinlich folgender:



Genau ebenso verhält sich das Anilid der *o*-Kresotinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3$ , während die Anilide der *m*-Oxybenzoösäure, *p*-Oxybenzoösäure, *o*-Nitro-, und *o*-Amido-Benzoösäure keine Malachitgründerivate geben.

Endlich wurde noch das Anilid der *o*-Oxyaphthoösäure (Schmp. 216°) untersucht: Zu 5 g Anilid und 5 g Dimethylanilin wurden 5 g  $\text{POCl}_3$  zugegeben. Wenn die Temperatur, die anfangs auf 120° gestiegen ist, bis gegen 100° gesunken ist, wird noch 3–4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhält einen grünen Farbstoff, der sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure kann er löslich gemacht werden; er färbt Seide, Wolle und tannirte Baumwolle gelbstichig grün.

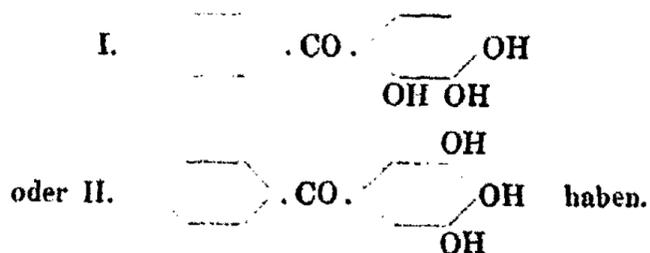
<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2522.

Aus den vorstehenden Versuchen darf wohl geschlossen werden, dass bei der Condensation von tertiären Aminen mit Benzaniliden die Bildung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe durch das Vorhandensein einer *o*-ständigen Hydroxylgruppe im Benzoësäurerest bedingt ist.  
Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

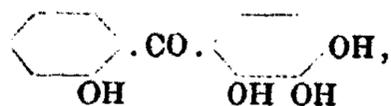
463. E. Noelting und Alfred Meyer: Ueber einige aromatische Oxyketone.

(Eingegangen am 3. Nov.; mitgetheilt d. Sitzung vom 8. Nov. von Hrn. O. Piloty.)

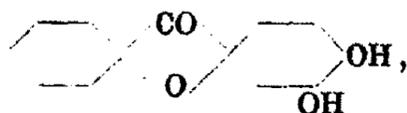
Im Jahre 1892 machten Graebe und Eichengrün<sup>1)</sup> den Versuch, die Constitution des von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>2)</sup> patentirten Trioxybenzophenons (Schmp. 130°) aufzuklären. Entstanden durch Condensation von Benzoësäure mit Pyrogallol, konnte der Körper die Formel



Ein entscheidender Beweis für die eine oder andere Formel konnte nicht beigebracht werden. — Bei dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstandenen Keton erklären sich die genannten Autoren für die Formel



denn dieser Körper liefert beim Erhitzen ein Oxyxanthon,

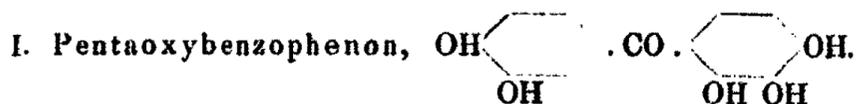


was durch Formel II nicht gut zu erklären wäre.

Im Folgenden werden einige neue Oxyketone beschrieben und die Constitution für die beiden aus Protocatechusäure und Pyrogallol einerseits, und Gallussäure und Brenzcatechin andererseits erhaltenen Pentaoxybenzophenone nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 969.

<sup>2)</sup> D. R. P. 49149, 50450.



Ein Theil Protocatechusäure, ein Theil Pyrogallol und drei Theile Chlorzink wurden unter ständigem Rühren eine Stunde lang auf 140—145° erhitzt. Man lässt erkalten, und wäscht mit kaltem Wasser Chlorzink und überschüssiges Pyrogallol fort. Die fein zerriebene Masse lässt man eine Zeit lang mit gesättigter Natriumacetatlösung stehen, um unveränderte Protocatechusäure zu entfernen, und krystallisirt schliesslich mehrmals aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält so feine hellgelbe Nadeln, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Die Ausbeute beträgt 20 pCt. der Theorie.

Der Körper verliert sein Krystallwasser zwischen 142 und 146°, und schmilzt dann bei 192—193°. Das wasserfreie Keton ist intensiver gefärbt.

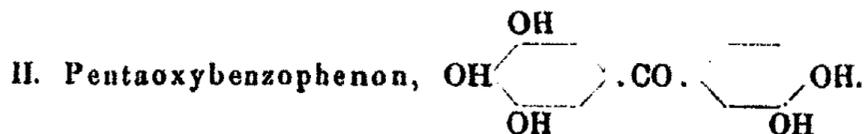
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 59.54, H 3.82,  $\text{H}_2\text{O}$  12.08.

Gef. » » 59.85, 59.46, » 4.18, 3.83, » 12.08.

Für das Molekulargewicht, nach Raoult in Eisessig bestimmt, wurde gefunden 270 (Theorie 290).

Wird die orangefarbene Lösung des Ketons in concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt (oder besser unter Zusatz von wenig Wasser auf 130°), so schlägt die Farbe in braun um. Durch mehrmaliges Ausäthern der verdünnten Lösung und Verdunsten des Lösungsmittels erhält man kleine gelbliche Krystalle, die durch ihren Schmp. 197°, und durch ihre Farbreactionen sich als Protocatechusäure erweisen. Die wässrige Lösung giebt zwar mit Eisenchlorid die schmutziggrüne Färbung des Pyrogallols, bezw. seiner Sulfosäure, da jedoch die violette Baryt-Reaction versagt, so ist es wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure das Keton in Protocatechusäure und Zersetzungsproducte des Pyrogallols zerlegt hat.



Die Darstellung des Ketons aus Gallussäure und Brenzcatechin ist analog der des vorigen; während der Reaction bemerkt man eine reichliche Gas-Entwicklung. Der in derselben Weise wie der vorige gereinigte und aus Wasser krystallisirte Körper wird in einer Ausbeute von nur 3—4 pCt. erhalten. Er bildet feine gelbe Nadeln, die

2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Eisessig.

Das Keton verliert ein Molekül Wasser im Exsiccator, das zweite gegen  $120^{\circ}$ , und schmilzt bei  $266^{\circ}$ . Wasserfrei ist es fast farblos.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$  (im Exsiccator getrocknet).

Procente: C 55.71, H 4.29,  $H_2O$  6.04.

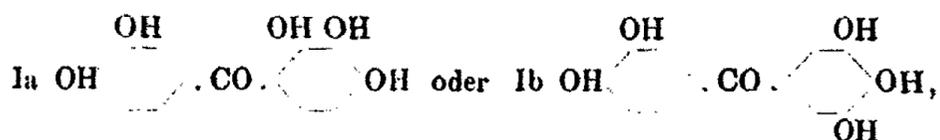
Gef. » 56.24, 55.73, » 4.28, 4.26, » 6.21.

Die lufttrockne Substanz verlor im Exsiccator 12.07 pCt.  $H_2O$ , ber. 12.08.

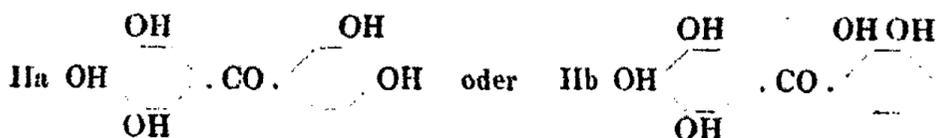
Kalte concentrirte  $H_2SO_4$  löst das Keton leicht mit rother Farbe auf, ohne es anzugreifen. Nach mehrstündigem Erhitzen dieser Lösung auf  $100^{\circ}$ , oder rascher unter Zusatz von Wasser auf  $130^{\circ}$ , lässt sich aus der braun gewordenen Lösung Protocatechusäure mit Aether extrahiren, die durch Schmelzpunkt und Eisenchlorid-Reaction identificirt wurde.

#### Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone.

Das unter I beschriebene Keton kann eine der beiden Formeln



das unter II beschriebene eine dieser beiden Formeln



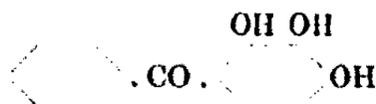
besitzen.

Da die beiden Ketone nicht identisch sind, so war für das erste die Formel Ia, für das zweite IIa wahrscheinlich. Ein Versuch, Pyrogallolcarbonsäure, ( $\text{COOH}:\text{OH}:\text{OH}:\text{OH}=1:2:3:4$ ), mit Brenzcatechin zu condensiren, um einen directen Beweis für die Formel Ia beim ersten Keton zu erbringen, verlief resultatlos. Bei der Reaction fand eine reichliche Gasentwicklung statt, und ein charakterisirtes Product liess sich überhaupt nicht isoliren.

Doch gestattet die Spaltung mit Schwefelsäure einen sicheren Schluss auf die Constitution der beiden Pentaoxybenzophenone. Da auch Keton II bei der Spaltung Protocatechusäure liefert, so muss man für diesen Körper die Formel IIa annehmen, während für Keton I, da ja beide nicht identisch sind, nur Formel Ia übrig bleibt.

Hiernach scheint es, dass — wie auch Graebe und Eichen-grün annahmen — die Pyrogallol-Condensationen stets in der Weise

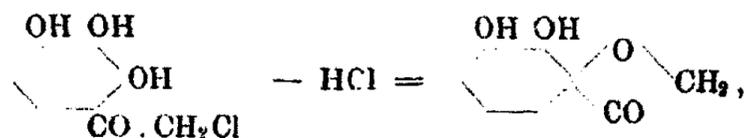
vor sich gehen, dass die drei OH-Gruppen die Stellungen 2, 3, 4 (CO in 1) einnehmen; damit wird auch für das Trioxybenzophenon die Formel



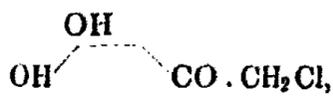
wahrscheinlich.

Zu demselben Schluss gelangte Nencki<sup>1)</sup>, welcher beobachtete, dass die Pyrogallolcarbonsäure (1:2:3:4) mit Schwefelsäure und einer Spur Salpetersäure eine Violetfärbung giebt, während Gallussäure eine Rothfärbung liefert. Die vom Pyrogallol abgeleiteten Ketone zeigen die erstere Reaction.

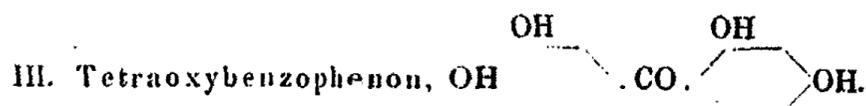
Andrerseits giebt das Monochlorgallacetophenon leicht ein inneres Anhydrid:



während dies beim entsprechenden Brenzcatechinderivat,



nicht der Fall ist.



Man erhält dies Keton durch etwa einstündiges Erhitzen von 1 Theil Protocatechusäure, 1 Theil Resorcin und 3 Theilen Chlorzink auf 140°. Man reinigt es in der oben angegebenen Weise und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol. Ausbeute ca. 40 pCt.

Es bildet braungelbe Kryställchen, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin. Die wässrige Lösung fluorescirt schön grün, ähnlich der des Fluoresceins. Der Körper verliert sein Krystallwasser zwischen 115 und 120°, und schmilzt bei 199°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  12.76.

Gef. » » 12.61.

Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Procente: C 63.42, H 4.07.

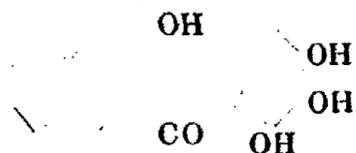
Gef. » » 63.09, » 4.57.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2739.

Das Molekulargewicht wurde (nach Raoult) zu 238 gefunden, während die Theorie 242 erfordert.

Die Condensation von Resorecylsäure mit Brenzcatechin, die denselben Körper liefern sollte, ist nicht geglückt.

#### IV. Tetraoxy-phenylnaphtylketon,



Man erhitzt 1 Theil  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°), 3 Theile Pyrogallol und 3 Theile Chlorzink auf 145°, bis die geschmolzene Masse fest wird. Während der Reaction bemerkt man eine reichliche Kohlensäure-Entwicklung und den charakteristischen Geruch des  $\beta$ -Naphthols. Man wäscht zunächst mit kaltem, dann wiederholt mit heissem Wasser, um das gebildete Naphthol grösstentheils zu entfernen, und schafft schliesslich unveränderte Oxynaphtoësäure mit conc. Natrium-Acetatlösung fort. Das Keton wird aus verdünntem Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Thierkohle umkrystallirt. Es bildet so kleine gelbe Krystalle vom Schmp. 287—289°, die unlöslich sind in Ligroïn, Benzol und Aether, leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol. Es löst sich in Eisessig, scheidet sich jedoch nach kurzer Zeit in feinen Nadeln wieder ab. Die Annahme, es hätte sich hierbei Oxyxanthon oder sein Acetylderivat gebildet, bestätigte sich nicht.

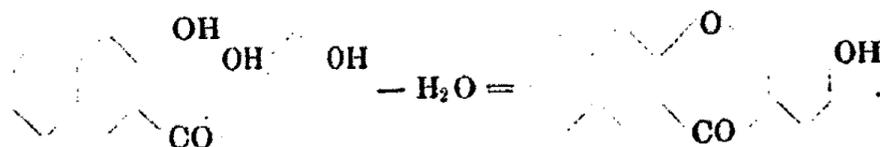
Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{12}O_5$ .

Procente: C 68.92, H 4.05.

Gef. » » 69.05, » 3.98.

#### V. $\beta$ -Oxynaphtoësäure und Resorcin.

Wird im vorigen Beispiel Pyrogallol durch Resorcin ersetzt, und sonst ebenso verfahren, so erhält man einen Körper, der sehr wenig löslich ist in heissem Wasser, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn, besser in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in heissem Phenol, wenig in kaltem. Aus Phenol krystallisirt und von diesem durch mehrmaliges Waschen mit verdünntem Alkohol getrennt, schmilzt der Körper oberhalb 360°. Die Analyse stimmt nicht auf das Keton, sondern auf ein Gemisch desselben mit dem durch Wasserabspaltung daraus gebildeten Oxyxanthon:



Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}O_4$  (Trioxy-phenylnaphtylketon).

Procente: C 72.86, H 4.20.

Ber. für  $C_{17}H_{19}O_3$  (Oxyxanthon).

Procente: C 77.86, H 3.86.

Gef. » » I. 75.65, » I. 3.94.

» » » II. 75.77, » II. 3.95.

Ein Versuch,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit Brenzcatechin zu condensiren, verlief resultatlos, wie die meisten Condensationen mit diesem Phenol.

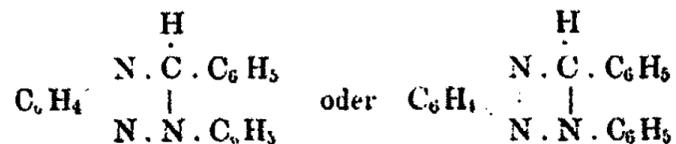
Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, mit Ausnahme von V. sind gelbe Beizfarbstoffe.

Bei Ausführung dieser Arbeit (1894) war uns das Höchster D. R. P. 72446 noch unbekannt, welches gleichfalls die Ketone I und III beschreibt. Der dort für das Keton I angegebene Schmp.  $145^{\circ}$  ist der Punkt, bei welchem der Körper (s. o.) sein Krystallwasser verliert; er wird jedoch wieder fest und schmilzt dann bei  $192-193^{\circ}$ . Für das Keton III giebt das Patent den Schmp.  $202^{\circ}$  an, wir fanden ihn bei  $199^{\circ}$ .

Mülhausen i/E. Chemieschule.

464. E. Noelting und F. Wegelin: Ueber einige Triazin-Derivate des Chrysoïdins und des *o*-Amidoazotoluols. (Eingeg. am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Wie Goldschmidt und Rosell<sup>1)</sup> gefunden haben, reagirt Benzaldehyd mit *o*-Amidoazoverbindungen in der Weise, dass ausser der Condensation noch eine Umlagerung eintritt, sodass Körper von der Formel



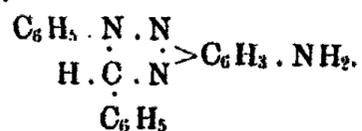
entstehen.

Es erschien nun von Interesse, diese Reaction auf zweifach amidirte Azokörper anzuwenden, da die dann nicht reagirende Amidogruppe weiter diazotirbar bleiben musste, und die Körper zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden konnten.

Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit Dr. W. Herzberg begonnen und mit F. Wegelin zu Ende geführt. Sämmtliche Analysen sind von dem Letzteren ausgeführt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 487.

## I. Chrysoïdin und Benzaldehyd,



248.5 Theile (1 Mol.) käufliches Chrysoïdinchlorhydrat werden mit 2000 Theilen Methylalkohol auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt, und dann etwas mehr als 1 Mol. (etwa 115 Theile) reiner Benzaldehyd und etwa 100 Theile concentrirte Salzsäure zugegeben. Man kocht am Rückflusskühler, bis die rothe Farbe der Lösung in schmutzig-braun umgeschlagen ist. Das Ende der Reaction wird am besten daran erkannt, dass eine mit Wasser verdünnte Probe der Lösung ein Stückchen tannirter Baumwolle nur noch unmerklich anfärbt. Man giesst nun die alkoholische Lösung unter gutem Umrühren in eiskaltes Wasser. Hierbei scheidet sich eine harzige Masse ab, deren Menge beim Abkühlen noch zunimmt. Nach 1–2 Stunden filtrirt man, und kocht das bräunliche Filtrat, welches das Chlorhydrat des Triazins enthält, mit Thierkohle auf; nach dem Filtriren kühlt man mit Eis und fällt die Base, indem man mit –3 Theilen Wasser verdünntes Ammoniak sehr langsam bis zur alkalischen Reaction zufügt. Die häufig etwas schmierige Base wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Reinigung geschieht am besten durch Ueberführung in das ziemlich schwer lösliche Sulfat: die ungetrocknete Base trägt man in einen grossen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure ein, kocht mit Thierkohle auf, und filtrirt heiss. Während der Krystallisation thut man gut, umzurühren, da sonst die Mutterlauge aus dem Krystallbrei sehr schwer zu entfernen ist. Nach 24 Stunden filtrirt man das Sulfat ab, das noch ein zweites Mal aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt wird. Für die Analyse wurde das Salz in verdünntem Alkohol gelöst und mit absolutem Alkohol ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

Procente: S 8.04.

Gef. " " 8.25.

Zur Darstellung der Base trägt man das Sulfat in concentrirtes Ammoniak ein und erhitzt auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln. Dann filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser, und trocknet das Triazin auf Thontellern. Zur vollständigen Reinigung löst man es in gewöhnlichem Alkohol, entfärbt möglichst mit Thierkohle, und verdampft den Alkohol zur Hälfte. Die Base scheidet sich dann in schlecht ausgebildeten Krystallen ab. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation schmilzt die Base bei 223°, unter Zersetzung, wie alle Triazine. In reinem Zustande bildet sie ein gelbliches Pulver. Ob dieses wirklich aus Krystallen besteht, ist

selbst unter dem Mikroskop nicht zu unterscheiden; alle Versuche, die Base in deutlich krystallinischem Zustande zu erhalten, schlugen fehl. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin. Die Lösungen werden an der Luft rasch braun.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4$ .

Procente: C 76.00, H 5.33, N 18.67.

Gef. » » 75.89, » 5.54, » 18.93.

**Acetylderivat.** Man erhitzt 6 g der reinen Base mit 20 g Eisessig und 2 g Acetanhydrid am Rückflusskühler, bis eine in Wasser gegossene Probe, mit Nitrit behandelt, keine Diazoreaction mehr zeigt. Man giesst dann in kaltes Wasser, wobei sich der Acetylkörper in weissen Flocken abscheidet. Um noch vorhandenes Acetanhydrid zu zerstören, kocht man unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf. Nach dem Filtriren löst man die Substanz in möglichst wenig Alkohol, kocht ein bis zwei Mal mit Thierkohle, und fügt nach dem Erkalten so lange tropfenweise Wasser zu, bis die jedesmal entstehende Trübung nur noch eben verschwindet. Diese Lösung lässt man langsam, und vor allen Dingen in der Kälte verdunsten. Nur so gelingt es, den Körper einigermaassen krystallinisch zu erhalten. In trockenem Zustande bildet er ein weisses Pulver, das in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich ist. In Aceton, Benzol und Chloroform ist der Acetylkörper schwerer löslich, als die Base, unlöslich in Ligroin. Gegen  $188^{\circ}$  wird er dunkel und schmilzt vollständig bei  $216^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_4 \cdot C_2H_3O$ .

Procente: N 16.37.

Gef. » » 16.60.

**Benzoylderivat.** 6 g Base werden mit 100 ccm Wasser, enthaltend 20 ccm *n*-Natronlauge, unter allmählichem Zusatz von 3 g Benzoylchlorid gut geschüttelt. Nach Beendigung der Reaction kocht man die schwach angesäuerte Lösung, bis keine Benzoësäure mehr wahrnehmbar ist. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser und krystallisirt 2—3 Mal aus Alkohol. Der Körper bildet ein weisses Pulver, das löslich ist in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Ligroin und Toluol. Er beginnt bei  $208^{\circ}$  sich zu schwärzen, und schmilzt vollständig bei  $221^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_4 \cdot C_7H_5O$ .

Procente: C 77.22, H 4.95, N 13.86.

Gef. » » 77.32, » 4.85, » 13.99.

Das Triazin ist leicht diazotirbar. Um das Diazochlorid in krystallinischem Zustande zu erhalten, verfährt man folgendermaassen: Man löst 9 g der Base in 40 ccm Wasser und 9 g concentrirter Salzsäure und fügt unter gutem Umrühren in der Kälte eine möglichst

concentrirte Lösung von 21 g Nitrit hinzu. Das Diazosalz fällt als braunes Oel aus, dessen Menge man durch Zusatz gesättigter Kochsalzlösung noch vermehren kann. Nach einiger Zeit wird das Salz krystallinisch und kann filtrirt und auf Thontellern vorsichtig getrocknet werden. Ausbeute 63 pCt. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft der Körper wie Diazosulfanilsäure. Mit Phenolen und Aminen combinirt sich die Diazoverbindung zu Azofarbstoffen, von denen die beiden mit  $\beta$ -Naphthol und Resorcin rein dargestellt wurden.

Kuppelung mit  $\beta$ -Naphthol. Man löst 6 g der Base in 200 ccm Wasser und 6 g concentrirter Salzsäure, und lässt bei ca. 20° 20 ccm *n*-Nitrit zutropfen. Diese Diazolösung giesst man unter mässiger Kühlung in eine Lösung von 2.9 g  $\beta$ -Naphthol in 40 ccm *n*-Natronlauge und 50 ccm Wasser. Nach Zusatz von Natriumacetat lässt man kurze Zeit stehen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser. Krystallinisch kann man den schön rothen Farbstoff erhalten, indem man seine alkoholische Lösung bis fast zur Trockne verdampfen lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{21}N_3O$ .

Procente: N 15.39.

Gef. » » 15.30.

Kuppelung mit Resorcin. Die wie oben bereitete Diazolösung wird in eine Lösung von 2.2 g in 60 ccm *n*-Natronlauge und 50 ccm Wasser gegossen. Die Aufarbeitung geschieht wie oben. Der Farbstoff ist gelber, als der vorige.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{19}N_3O_2$ .

Procente: N 16.62.

Gef. » » 16.40.

Sulfosäuren. Wird das aus Chrysoidin und Benzaldehyd erhaltene Triazin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erhält man ein Gemenge von Sulfosäuren, deren Salze die interessante Eigenschaft besitzen, ausserordentlich süss zu schmecken. Eine weitere bemerkenswerthe Eigenschaft des Körpers ist die, Azofarbstoffe zu liefern, welche, Dank den vorhandenen Sulfogruppen, wasserlöslich und somit technisch verwendbar sind. So hat der Azofarbstoff mit Salicylsäure unter dem Namen »Chromechtgelb« Eingang in die Technik gefunden; er sowie der Süsstoff, das Natriumsalz der Sulfosäuren, werden von der Berliner »Actiengesellschaft für Anilinfabrication« dargestellt, woselbst Hr. Herzberg die Darstellungsmethoden im Grossen ausgearbeitet hat.

Analyse des Süsstoffs: Eine gewisse Menge des Süsstoffs (welches wir der ebengenannten Fabrik verdanken) wird in heissem destillirtem Wasser gelöst. Die Lösung, welche sich an der Luft rasch braun färbt, wird mit Thierkohle möglichst entfärbt und sorgfältig filtrirt. Dann fällt man die freien Säuren kochend mit schwach verdünnter Salzsäure. Man filtrirt den fein krystallinischen Körper

und wäscht mit kochendem Wasser die Salzsäure vollständig heraus. Hierauf wäscht man mit Alkohol und Aether und erhitzt auf 100—110°, da bei langsamerem Entweichen des Wassers der Körper sich leicht verändert. Er ist ausserordentlich hygroskopisch, jedoch fast unlöslich in Wasser, sodass der süsse Geschmack erst bei den Salzen hervortritt.

Analyse:

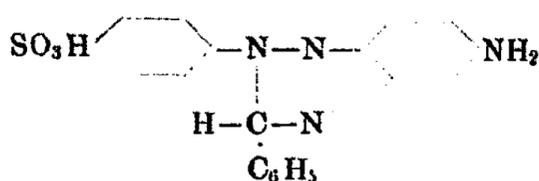
Ber. Procente: S f. Monosulfosäure 8.43, Disulfosäure 13.93, Trisulfosäure 17.79.  
Gef. » » » — — — 14.7.

Danach würde ein Gemenge von Di- und Trisulfosäuren vorliegen. Zum selben Resultat führten Aciditäts-Bestimmungen, die in der Weise ausgeführt wurden, dass die Sulfosäure in Alkali gelöst und der Alkali-Ueberschuss mit Oxalsäure zurücktitrirt wurde. Auf S umgerechnet, ergaben die Analysen:

Procente S: I. 15.16, II. 14.73, III. 15.08.

Zwei Stickstoff-Bestimmungen ergaben 10.92 und 10.96 pCt. Da der Bisulfosäure 12.17, der Trisulfosäure 10.37 pCt. Stickstoff zukommen, so folgt auch hieraus das obige Resultat.

Es erschien nun interessant zu untersuchen, ob der süsse Geschmack durch die Anwesenheit der Amido-Gruppe bedingt sei. Die Amidogruppe wurde deshalb nach Sandmeyer durch Jod ersetzt: der Geschmack blieb. Ebenso zeigte es sich, dass bei Anwesenheit einer Sulfogruppe der Geschmack bereits entwickelt ist. Es wurden drei isomere Triazinmonosulfosäuren aus sulfonirten Chrysoïdinen dargestellt, die alle drei den süssen Geschmack zeigten; eine vierte, nur in geringer Menge aus Chrysoïdin und *m*-Sulfobenzaldehyd erhalten, scheint dagegen bitter zu schmecken. Dieselbe soll noch näher untersucht werden.



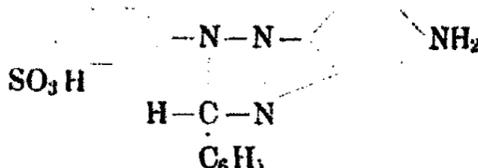
2.9 g *p*-Sulfochrysoïdin — dargestellt aus Diazosulfanilsäure und *m*-Phenylendiamin — werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, und nach Zusatz von etwas mehr, als 1 g Benzaldehyd bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt. Das Triazin scheidet sich in kleinen gelben Krystallen aus, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen werden. Zur Reinigung löst man den Körper in wenig überschüssiger Natronlauge, entfärbt mit Thierkohle, und säuert das Filtrat in der Hitze mit Essigsäure schwach an. Bei genügender Verdünnung krystallisirt der Körper in ziemlich gut ausgebildeten Nadeln aus. Zur Analyse wurden die zuletzt krystallisirenden Parthieen benutzt, welche weisser sind, als die zuerst sich ausscheidenden.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{18}N_4SO_3$ .

Procente: C 60.00, H 4.21, N 14.73.

Gef. » » 59.80, » 4.52, » 15.03.

Die freie Säure schmeckt in Folge ihrer geringen Wasserlöslichkeit nur schwach süß, die Salze ebenso stark, wie die der Polysulfosäuren.

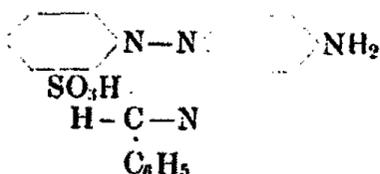


2.9 g Chrysoïdin-*m*-sulfosäure — aus Diazometanilsäure und *m*-Phenylendiamin — werden in 20 g Methylalkohol und 1 g Salzsäure gelöst. Nach Zusatz von 1.1 g Benzaldehyd kocht man bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Man giesst dann in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, und lässt aus dem neutralen Filtrat die Triazinsulfosäure auskrystallisiren. Sie wird wie die vorige gereinigt, nachdem man harzige Bestandtheile mit kochendem Alkohol entfernt hat. Die Condensation verläuft weniger glatt als bei der *o*- und *p*-Sulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4SO_3$ .

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.96.



Von *o*-Sulfochrysoïdin ausgehend (aus *o*-Sulfanilsäure und *m*-Phenylendiamin) gelangt man zu diesem Körper ganz analog wie zur *m*-Sulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}N_4SO_3$ .

Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.84.

Alle drei Isomeren sind unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Sie sind fähig, sowohl mit Basen, als mit Säuren leichtlösliche Salze zu bilden, von denen die Alkalisalze einen hervorragend süßen Geschmack besitzen.

## II. Chrysoïdin und Nitrobenzaldehyde.

Die drei nitrirten Benzaldehyde condensiren sich leicht mit Chrysoïdin zu Nitrotriazinen, die durch Reduction in Amidotriazine übergehen.

*o*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Zu einer Lösung von 24.9 g käuflichem Chrysoïdinchlorid in 200 g Methylalkohol fügt man 50 g Salzsäure und 15.1 g *o*-Nitrobenzaldehyd und erhitzt zum Sieden, bis die rothe Farbe in schmutzigbraun umgeschlagen ist. Man kocht mit Thierkohle, verjagt ungefähr den dritten Theil des Alkohols, und giesst in Wasser. Die wässrige Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und rasch mit viel Aether ausgezogen. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man das Triazin in gut ausgebildeten, gelben Tafeln, die in den meisten Lösungsmitteln, ausser Ligroïn, löslich sind. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 118—119°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procente: N 20.29.

Gef. » » 20.31.

Zur Reduction löst man 13.8 g Nitrotriazin in 50 g Wasser und 5 g Salzsäure. Diese Lösung giesst man heiss in 32 g Salzsäure, in die man 14.4 g granulirtes Zinn geworfen hat. Anfangs muss man die Reaction durch Abkühlen mässigen; sobald die Lösung beginnt, sich zu entfärben, kocht man bis zur vollständigen Lösung des Zinns. Man verdünnt mit Wasser, setzt Alkali bis zur Wiederauflösung des ausgefallenen Zinns zu, und filtrirt das Diamin ab. Nach vollständigem Trocknen auf Thon kocht man, um Reste von Zinnoxid zu entfernen, mehrere Male mit Alkohol aus; die vereinigten Laugen werden bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ist der Körper nicht völlig farblos zu erhalten, da er sich an der Luft leicht oxydirt. Er beginnt bei 200° sich zu zersetzen, und schmilzt bei 204° vollständig. Er ist löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung bräunt sich rasch an der Luft.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.49.

*m*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Die Darstellung ist ebenso, wie beim *o*-Derivat, nur thut man gut, wegen der geringeren Löslichkeit 50—100 g Methylalkohol mehr anzuwenden. Man giesst dann die ganze Menge in Wasser, und neutralisirt, nachdem man mit Thierkohle entfärbt hat, mit Ammoniak. Das Triazin scheidet sich hierbei aus. Mehrmals aus Alkohol krystallisirt, schmilzt es unter Zersetzung bei 204—205°. Es bildet gelbe Krystalle, die in Alkohol, Aceton, Benzol und Toluol löslich sind; im Letztgenannten unter geringer Zersetzung.

Es mag hier bemerkt werden, dass die Schmelzpunkte aller hier untersuchten Triazine in der Weise bestimmt wurden, dass bis etwa

180° mit grosser Flamme, von da an langsam erhitzt wurde. Da alle Körper dieser Art sich leicht zersetzen, scheint es nothwendig, sich über die Art der Schmelzpunkt-Bestimmung zu verständigen. Dagegen verbrennen die Triazine sehr schlecht; die Substanzen müssen mit viel Bleichromat, unter Zusatz von etwas Kaliumbichromat gemischt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procento: C 66.09, H 4.35, N 20.29.

Gef. » » 66.49, » 4.58, » 20.57.

Darstellung und Eigenschaften des Amidoderivates stimmen mit denen des *o*-Derivates im Allgemeinen überein. Aus Alkohol krystallisirt, schmilzt der Körper bei 187°, beginnt jedoch schon bei 170° sich zu zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procento: C 72.38, H 5.39, N 22.22.

Gef. » » 72.70, » 5.64, » 22.50.

*p*-Nitrobenzaldehyd und Chrysoïdin. Die Darstellung geschieht wie beim *o*-, die Isolirung wie beim *m*-Derivat. Das *p*-Nitrotriazin bildet hübsche rothe Krystalle, die unter Zersetzung bei 211° schmelzen. Die Löslichkeit in allen Lösungsmitteln ist beträchtlich geringer, als beim *o*-Derivat.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}N_5O_2$ .

Procento: N 20.29.

Gef. » » 20.46.

Das Amidoderivat wird genau wie die Isomeren dargestellt, mit denen es auch in seinen Eigenschaften übereinstimmt. Es beginnt bei 170° sich zu zersetzen, und schmilzt vollständig bei 200°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{17}N_5$ .

Procento: N 22.22

Gef. » » 22.31.

Von den Azofarbstoffen, die von diesen drei isomeren Diamidotriazinen deriviren, wurden die drei aus Amidonaphtolsulfosäure G ( $NH_2 : OH : SO_3H = 2 : 8 : 6$ ) und die drei aus Amidonaphtoldisulfosäure H ( $NH_2 : OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 8 : 3 : 6$ ) näher untersucht. Es bestätigte sich die allgemeine Erfahrung, dass mit der Entfernung der Azogruppen unter einander die Farbkraft zunimmt: die *o*-Derivate sind die schwächsten, die *p*-Derivate die stärksten. Die Kuppelungen wurden in alkalischer Lösung ausgeführt. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle ohne Beize violett bis blau, jedoch wenig säureecht.

Auf die den oben beschriebenen Diamidotriazinen isomeren Körper, die durch Condensation von Benzaldehyd mit den aus den drei Nitranilinen erhaltenen Chrysoïdinen und nachherige Reduction erhalten werden, und die nur oberflächlich studirt wurden, werden wir an anderer Stelle zurückkommen.

III. Triazinderivate des *o*-Amidoazotoluols.

*o*-Amidoazotoluol und *o*-Nitrobenzaldehyd. 22.5 g *o*-Amidoazotoluol (aus *p*-Toluidin) werden mit 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd in Eisessig-Lösung gekocht. Bei genügender Concentration krystallisirt das Triazin bald aus, das nach dem Erkalten abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wird. Hierdurch wird ein leichtlöslicher rothbrauner Farbstoff entfernt, der sich stets gleichzeitig bildet. Das Triazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol, Aceton und Eisessig in gelben Nadeln, die bei 230° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.96.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Nitrobenzaldehyd. Das Triazin, ganz analog dem vorigen dargestellt, bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 228°, die weniger löslich sind, als das *o*-Derivat.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.84.

*o*-Amidoazotoluol und *p*-Nitrobenzaldehyd. Die Löslichkeit des analog den beiden vorigen dargestellten Triazins ist sehr gering. Aus absolutem Alkohol oder Xylol krystallisirt, schmilzt es bei 264°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: C 70.39, H 5.03, N 15.64.

Gef. » » 70.00, » 5.03, » 15.91.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Oxybenzaldehyd. 2.25 g *o*-Amidoazotoluol werden mit 1.2 g *m*-Oxybenzaldehyd in 90-procentiger Essigsäure bis zur beginnenden Krystallisation am Rückflusskühler erhitzt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man gut ausgebildete, weisse Nadeln vom Schmp. 265°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_3O$ .

Procente: N 12.76.

Gef. » » 13.03.

*o*-Amidoazotoluol und *m*-Sulfobenzaldehyd. 2.25 g *o*-Amidoazotoluol werden mit 1.9 g Sulfobenzaldehyd (diese Berichte 15, 150) einige Minuten in alkoholischer Lösung gekocht. Das krystallinisch sich ausscheidende Triazin ist stets durch einen rothen Farbstoff verunreinigt, dessen Entfernung durch Kochen der alkalischen Lösung mit Thierkohle nur theilweise gelingt. Aus der verdünnten alkalischen Lösung wird das Triazin durch Salzsäure in fein krystallinischem Zustande ausgefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_3SO_3$ .

Procente: N 10.68.

Gef. » » 10.36.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid studirt, welches ja häufig ähnlich reagirt, wie Benzaldehyd. Man erhielt einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 220°, dessen gelbe Farbe jedoch schon darauf hinzudeuten schien, dass kein Triazin vorlag; denn die nicht nitrirten Triazine sind farblos. Eine mit amyloalkoholischer Kalilauge ausgeführte Verseifung gab hierüber Gewissheit: aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde mit Aether Amidoazotoluol wiedergewonnen, während die angesäuerte Lösung an Aether Phtalsäure abgab. Es lag demnach ein einfaches Acylderivat vor.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

**465. Emil Fischer und Fritz Frank: Neuer Abbau des Theobromins.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. November; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. E. Fischer.)

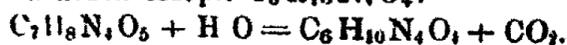
Aehnlich dem Caffein und dem Xanthin wird das Theobromin durch Salzsäure und Kaliumchlorat, wie der Eine von uns vor längerer Zeit gezeigt hat, zum grösseren Theil in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten<sup>1)</sup>. Andererseits erhält man aus dem Caffein bei Ausschluss von Wasser, z. B. in Chloroformlösung, durch Einwirkung von Chlor fast ausschliesslich Chlorcaffein<sup>2)</sup>. Man hätte demnach erwarten sollen, dass bei dem homologen Theobromin unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Chlorderivat entstehe. Der Versuch hat aber ganz andere Resultate ergeben. Bei andauernder Einwirkung von trockenem Chlor auf die in siedendem Chloroform suspendirte Base entsteht ein chlorreiches Product, welches aus der Chloroformlösung in prächtigen Krystallen ausfällt und so leicht zersetzlich ist, dass die Feststellung seiner Formel bisher nicht möglich war. Durch Wasser wird dasselbe ausserordentlich leicht angegriffen und in eine neue Säure,  $C_7H_3N_3O_5$ , verwandelt, welche drei Sauerstoffatome mehr, als das Theobromin enthält, und welche wir »Theobromursäure« nennen. Ihre Ester entstehen bei der gleichen Behandlung der Chlorverbindung mit Methyl- oder Aethyl-Alkohol und lassen sich auch aus der Säure selbst leicht bereiten.

Die Theobromursäure ist bisher ohne Analogie, und wir haben auch vergebens versucht, das entsprechende Product aus dem Caffein zu bereiten. Das beweist wieder, wie sehr die Verwandlung der Xanthinkörper und analoger Derivate des Purins von scheinbar

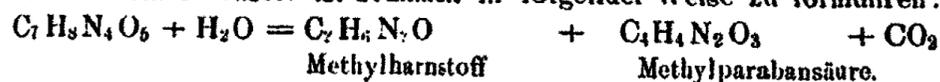
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 304.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 221, 336.

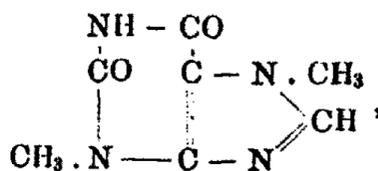
kleinen Unterschieden in der Zusammensetzung beeinflusst sind. Die Theobromursäure scheint kein Derivat der Mesoxalsäure zu sein, denn es ist uns nicht gelungen, die letztere daraus abzuspalten; dagegen verliert sie sehr leicht beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und liefert einen neuen Körper  $C_6H_{10}N_4O_4$ :



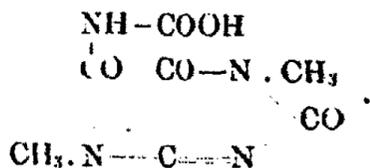
Letzterer ist eine Verbindung des Methylharnstoffs mit der Methylparabansäure, welche dem längst bekannten parabansauren Harnstoff entspricht. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wird nicht allein durch ihr Verhalten gegen Alkalien, Säuren und speciell salp. trige Säure, sondern auch durch ihre künstliche Bereitung aus den Componenten geliefert. Die Zersetzung der Theobromursäure durch warmes Wasser ist demnach in folgender Weise zu formuliren:



Versucht man auf Grund dieser Beobachtungen, aus der Formel des Theobromins:



die Structur der Theobromursäure abzuleiten, so gelangt man auf ungezwungene Art zu folgendem Schema:



Wir halten uns aber zu der Erklärung verpflichtet, dass diese Formulirung nur als ein vorläufiger Versuch zu betrachten ist. Denn die Geschichte der complicirteren Urëide zeigt an zahlreichen Beispielen, wie unsicher die structur-chemischen Speculationen in dieser Gruppe sind.

Bei der Behandlung mit starkem Jodwasserstoff verliert die Theobromursäure ein Sauerstoffatom und verwandelt sich in eine prächtig krystallisirende Verbindung  $C_7H_8N_4O_4$ . Dieselbe ist das Anhydrid einer Säure  $C_7H_{10}N_4O_5$ , welche wir »Hydrotheobromursäure« nennen. Letztere ist zum Unterschied von der Theobromursäure in kochendem Wasser beständig, dagegen wird sie von warmen Basen zersetzt. Aber die Spaltung verläuft anders, als bei der Theobromursäure. Es wird Kohlensäure und Methylamin abgespalten, und nach der Gleichung:



entsteht eine neue, schön krystallisierende Verbindung, welche »Theobromursäure« genannt werden mag.

Ueber die Structur dieser Verbindungen gestatten unsere bisherigen Beobachtungen kein sicheres Urtheil.

Von concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Theobromursäure und ihre Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zerlegt. Dabei entsteht, neben einer anderen, nicht näher untersuchten Säure, in kleinerer Menge ein neutraler Körper,  $C_5H_{10}N_4O_3$ . Derselbe wurde als das Dimethylderivat des von E. Schmidt<sup>1)</sup> dargestellten Carbonyldiharnstoffs,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , erkannt. Er konnte synthetisch aus Phosgen und Monomethylharnstoff nach der Gleichung:



gewonnen werden. Wir nennen ihn »Carbonyldimethylharnstoff«. Durch salpetrige Säure wird er in die Mononitrosoverbindung,  $C_5H_9N_4O_3 \cdot (NO)$ , verwandelt, woraus man auf die Anwesenheit einer Imidgruppe schliessen kann. Diese Verbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser und liefert, neben Kohlensäure und Methylamin, zwei krystallisirte Producte. Das eine ist die noch unbekannte Monomethylcyanursäure, das andere hat die Formel  $C_3H_7N_3O_2$  und ist wahrscheinlich das ebenfalls noch unbekannte Monomethylbiuret. Da dasselbe auch noch ein Nitrosamin liefert, so glauben wir ihm die Structurformel:  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  geben und aus seiner Bildung durch Zersetzung des Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs folgern zu dürfen, dass der Carbonyldimethylharnstoff die Formel:



hat. Seine Entstehung aus Theobromin würde sich allerdings nicht in einfacher Weise deuten lassen. Aber wir sehen darin keine besondere Schwierigkeit, weil bei der Spaltung der Theobromursäure mit concentrirter Salzsäure eine secundäre Verkuppelung der beiden Monomethylharnstoffreste zum Carbonyldimethylharnstoff stattfinden kann.

#### Einwirkung von trockenem Chlor auf Theobromin.

Wird die gepulverte Base in der 25-fachen Menge trockenem und alkoholfreiem Chloroform suspendirt und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit ein starker Strom von Chlor, welches durch Phosphorpentoxyd getrocknet ist, eingeleitet, so erfolgt, je nach der Menge des Theobromins, nach 1 bis 2 Stunden klare Lösung. Man setzt aber das Einleiten des Chlors noch mehrere Stunden fort, bis es nicht mehr absorbirt wird, und lässt dann die klare gelbe Flüssig-

<sup>1)</sup> Journ. pract. Chem. [2] 5, 39.

keit, geschützt vor Feuchtigkeit, in der Kälte 24 Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct in schönen Krystallen ab, welche meist zu harten Krusten verwachsen sind. Dieselben sind leicht zersetzlich und zerfallen schon an trockner Luft in kürzerer Zeit zu einem weissen Pulver. Will man sie aufbewahren, so müssen sie nach Entfernen der Mutterlauge und raschem Waschen mit trockenem Chloroform sofort in hermetisch schliessende Gefässe gebracht werden. Die Analysen der chlorreichen Substanz haben so schwankende Werthe ergeben, dass sie für die Berechnung einer Formel unbrauchbar waren. Den einzigen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Zusammensetzung giebt deshalb die Verwandlung der Chlorverbindung in Theobromursäure.

#### Theobromursäure, $C_7H_8N_4O_5$ .

Uebergiesst man die zuvor beschriebene, gepulverte Chlorverbindung, entweder frisch oder nachdem sie auf Thontellern getrocknet ist, mit der doppelten Menge kalten Wassers, so findet eine ziemlich lebhaft Reaction statt, welche durch gute Abkühlung gemildert wird. Ohne dass Lösung erfolgt, verwandelt sich dabei die Chlorverbindung in Theobromursäure. Dieselbe wird filtrirt und mit kaltem Wasser, später mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute schwankt je nach der Qualität der Chlorverbindung und der Sorgfalt der Kühlung zwischen 80 und 90 pCt. der Theorie. Das Rohproduct ist so rein, dass es für alle später beschriebenen Verwandlungen direct benutzt werden kann. Für die Analyse wurde es in etwa 80 Theilen Wasser von  $30^\circ$  durch tüchtigtes Schütteln gelöst, durch starke Abkühlung wieder abgetrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für $C_7H_8N_4O_5$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 36.84	36.83	36.96	36.78
H 3.51	3.87	4.04	3.76
N 24.56	24.43	24.40	24.58.

Die Säure schmilzt gegen  $178^\circ$  (corr.  $181^\circ$ ) unter lebhafter Gasentwicklung. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung bald zerstört. Man muss daher die Säure aus lauwarmem Wasser oder aus viel warmem Aceton umkrystallisiren; sie wird dabei in der Regel in kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen erhalten. In Chloroform ist sie recht schwer und in Aether noch schwerer löslich, in kochendem Alkohol löst sie sich erheblich leichter und kann daraus bei schnellem Arbeiten ohne grossen Verlust umkrystallisirt werden. Sie giebt keine Murexidreaction und reducirt auch nicht die ammoniakalische Silberlösung.

## Ester der Theobromursäure.

Dieselben entstehen sowohl aus der freien Säure durch Kochen mit einer schwachen alkoholischen Salzsäure, als auch durch Einwirkung von Alkohol auf die Chlorverbindung des Theobromins. Nach dem letzten Verfahren lassen sie sich am bequemsten bereiten.

**Aethylester.** Trägt man die frisch bereitete Chlorverbindung des Theobromins in die 5-fache Menge stark gekühlten Aethylalkohols ein, so erfolgt beim Umschütteln nach einiger Zeit klare Lösung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt dann, unter gleichzeitiger Rothfärbung der Flüssigkeit, die Krystallisation des Theobromursäureäthylesters. Nach ein- bis zweistündigen Erwärmen wird gekühlt, um die Krystallisation zu vervollständigen. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt 75–80 pCt. der Theorie, gerechnet vom angewandten Theobromin. Zur Reinigung ist wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol nöthig. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{13}N_4O_5$ .

Procente: C 42.19, H 4.69, N 21.87.

Gef. » » 42.54, 42.12, » 5.21, 5.15, » 21.76, 21.88.

Der Ester schmilzt bei 208° (corr. 212°) ohne Gasentwicklung. Er löst sich in ungefähr 20–22 Theilen kochendem Alkohol und fällt daraus beim Erkalten in ziemlich compacten, farblosen Krystallen, welche als eine Combination von Prismen und Pyramiden erscheinen. Bei 16° sind 310 Gewichtstheile absol. Alkohol zur Lösung nöthig. In der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 löst sich der Ester ziemlich leicht und wird davon partiell in Theobromursäure zurückverwandelt. Mit rauchendem Jodwasserstoff giebt er dasselbe Product wie die Theobromursäure.

**Methylester.** Derselbe entsteht aus dem Chlorid auf die gleiche Art durch Behandlung mit Methylalkohol. Er krystallisirt noch schöner, als die Aethylverbindung und ist in Folge dessen leichter zu reinigen. Der bei 120° getrocknete Ester gab folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_5$ .

Procente: C 39.67, H 4.13, N 23.14.

Gef. » » 40.03, 39.76, » 4.33, 4.37, » 23.05, 23.06.

Er schmilzt bei 195–196° (corr. 199–200°) und löst sich in ungefähr 20 Theilen siedendem Methylalkohol und 95 Theilen Methylalkohol von 14°. Die Krystalle sind denen der Aethylverbindung ähnlich, aber schöner ausgebildet.

Will man die gleiche Verbindung aus der Theobromursäure darstellen, so kocht man dieselbe mit der 12-fachen Menge Methylalkohol, welcher 5 pCt. Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler.

Aus der klaren Lösung scheidet sich dann beim längeren Stehen in der Kälte der Ester ab. Die Ausbeute beträgt mehr, als 60 pCt. der angewandten Säure.

#### Methylparabansaurer Methylharnstoff.

Wird die gepulverte Theobromursäure in die 5-fache Menge Wasser, welches auf 70–80° erwärmt ist, eingetragen, so löst sie sich rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; erhitzt man dann noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört, so ist die Zersetzung vollständig, und die Flüssigkeit enthält jetzt fast ausschliesslich methylparabansauren Methylharnstoff.

Sie wird am besten unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus der 6-fachen Menge Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt fast 80 pCt. der angewandten Theobromursäure. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung rein erhalten. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 35.64, H 4.95, N 27.72.  
Gef. \* \* 35.73, 35.78, \* 5.16, 4.88, \* 27.63, 27.31.

Die Verbindung schmilzt bei 126–127° (corr. 127–128°) und zersetzt sich gegen 195°. Sie reagirt stark sauer, löst sich schon in der gleichen Menge warmen Wassers und ungefähr in der 6-fachen Menge kochenden Alkohols, schwerer wird sie von Aceton und Aether aufgenommen. Entsprechend ihrer Zusammensetzung zeigt sie zugleich die Reactionen des Methylharnstoffs und der Methylparabansäure. Erwärmt man z. B. ihre wässrige Lösung mit überschüssigem Baryumhydroxyd auf dem Wasserbade, so bildet sich alsbald ein Niederschlag von Baryumoxalat, dessen Menge nahezu der Theorie entspricht, und aus dem Filtrat lässt sich leicht in bekannter Weise reiner Methylharnstoff (Schmelzpunkt gefunden 102°) isoliren.

Aehnlich den Alkalien wirkt das Phenylhydrazin. Kocht man die Verbindung in wässriger Lösung mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin am Rückflusskühler, so beginnt nach etwa 1 Stunde die Abscheidung von blättrigen Krystallen, welche Oxalylphenylhydrazin sind.

Versetzt man ferner die wässrige Lösung mit einer zur Bindung des Methylharnstoffs nöthigen Menge Salzsäure, so krystallisirt bei genügender Concentration und guter Abkühlung Methylparabansäure. Noch leichter gelingt die Isolirung der letzteren, wenn man die auf 0° gehaltene wässrige Lösung der Verbindung mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Es scheidet sich dann Nitrosomethylharnstoff ab (gefunden Schmelzpunkt 124°).

Analyse: Ber. für  $C_7H_5N_3O \cdot NO$ .

Procente: N 40.7.

Gef. » » 40.1.

Beim Verdampfen der Mutterlauge resultirt die Methylparabansäure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen wird.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_3$ .

Procente: N 21.8.

Gef. » » 21.8.

Synthese des methylparabansäuren Methylharnstoffs. Dass die Verbindung aus den beiden Componenten leicht bereitet werden kann, ist schon erwähnt. Es genügt, molekulare Mengen derselben in heisser, concentrirter, wässriger Lösung zusammenzubringen. In der Kälte krystallisirt dann die Verbindung. Sie lässt sich aber auch durch 24-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Aethyloxalat und 2 Mol. trockenem Methylharnstoff im geschlossenen Gefäss auf  $100^\circ$  synthetisch darstellen. Die in der Wärme flüssige Mischung scheidet nämlich beim Erkalten Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol alle Eigenschaften des methylparabansäuren Methylharnstoffs zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 35.64, H 4.95, N 27.72.

Gef. » » 35.49, » 5.05, » 27.90.

Die Ausbeute beträgt allerdings nur 15–20 pCt. der Theorie.

Dieses Verfahren bedeutet natürlich auch eine neue Synthese der Methylparabansäure.

#### Hydrotheobromursäure.

Wird fein gepulverte Theobromursäure in die 10-fache Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) eingetragen, so beginnt alsbald die Färbung der Lösung durch Jod. Fügt man noch gepulvertes Phosphoniumjodid hinzu, so schreitet die Reduction schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich vorwärts. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Operation sehr beschleunigt werden. Die Reduction ist beendet, wenn die Lösung völlig farblos geworden ist. Man giesst sie dann in das dreifache Volumen Wasser. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Hydrotheobromursäureanhydrids. Nach 12-stündigem Stehen bei niederer Temperatur wird die Masse filtrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das Anhydrid wird so in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten, deren Menge 75–80 pCt. der Theorie beträgt. An Stelle der Theobromursäure kann man ebenso gut ihre Ester verwenden. Die Reduction mit Jodwasserstoff verläuft dann mit demselben Resultat, weil

die Ester eine gleichzeitige Verseifung erleiden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf 125° nicht an Gewicht. Sie hat die Zusammensetzung  $C_7H_8N_4O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_4$ .

	Procente:	C 39.62,	H 3.77,	N 26.41.
Gef.	»	C 39.78, 39.80, 39.78, 39.71.		
»	»	H 4.11, 3.98, 4.02, 4.00.		
»	»	N 26.36, 26.33, 26.21.		

Die Verbindung schmilzt gegen 255° (corr. 264°) unter lebhafter Gasentwicklung und Bräunung. Von siedendem Wasser verlangt sie zur Lösung ungefähr 60 Theile, in kaltem Wasser und in Alkohol ist sie recht schwer löslich. Von kalten verdünnten Alkalien wird sie sofort und von warmem Ammoniak auch sehr rasch gelöst und in Salze der Hydrotheobromursäure verwandelt.

Um letztere darzustellen, löst man das Anhydrid in etwa 20 Th. warmer verdünnter Natronlauge und übersättigt nach dem Abkühlen mit Salzsäure. Die bald als dicker Krystallbrei ausfallende Hydrotheobromursäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie bildet lange, farblose, verfilzte Nadeln, welche im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_4O_5 + H_2O$ .

	Procente:	C 38.87,	H 4.84.
Gef.	»	» 33.80, 33.97, » 4.97, 4.85.	

Das Krystallwasser entweicht langsam schon im Vacuumexsiccator und rasch bei 110°.

Analyse: Ber.	Procente:	$H_2O$ 7.26.
Gef.	»	» 7.11.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_4O_5$ .

	Procente:	C 36.52,	H 4.35,	N 24.35.
Gef.	»	» 36.64, » 4.48, » 24.24.		

Die trockne Säure zersetzt sich gegen 225° (corr. 231°) unter lebhaftem Aufschäumen, nachdem sie vorher gesintert ist; bei der wasserhaltigen tritt dieselbe Zersetzung bei ungefähr 218° ein. Von kochendem Wasser verlangt sie zur Lösung ungefähr 20 Theile, in kaltem Wasser ist sie sehr schwer und in Alkohol oder Aceton ziemlich schwer löslich. Von verdünntem Ammoniak wird sie schon in der Kälte sofort gelöst, und diese Lösung reducirt Silbersalze nicht. Ebenso leicht, wie die Säure aus dem Anhydrid entsteht, kann sie durch Mineralsäuren in dieses zurückverwandelt werden. Kocht man sie z. B. mit der 15-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten das Anhydrid in Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

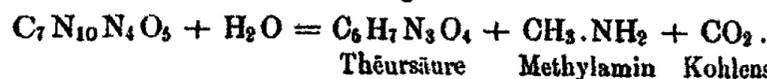
Analyse: Ber. Procente: C 39.62, H 3.77.  
 Gef. » » 39.92, » 3.76.

Hydrotheobromursäureaethylester,  $C_7H_9N_4O_5 \cdot C_2H_5$  Wird die fein gepulverte Säure mit der 40-fachen Menge Alkohol, welcher 5 pCt. Salzsäure enthält, am Rückflusskühler gekocht, so geht sie rasch in Lösung und nach 10—15 Minuten beginnt die Krystallisation des schwer löslichen Esters. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Man lässt erkalten und filtrirt die feinen, farblosen, verfilzten Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Analyse wurde das Product aus Alkohol umkrystallisirt und bei  $100^\circ$  getrocknet. Rasch erhitzt, schmilzt der Ester bei  $202\text{--}203^\circ$  (corr.  $206\text{--}207^\circ$ ). Er löst sich in ungefähr 70 Gewichtstheilen siedendem Alkohol, in Wasser ist er schwerer löslich. Seine leichte Bildung spricht für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Hydrotheobromursäure.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}N_4O_5$ .  
 Procente: C 41.86, H 5.43, N 21.71.  
 Gef. » » 41.78, 41.73, » 5.44, 5.49, » 21.75.

#### Spaltung der Hydrotheobromursäure durch Baryt.

Beim Kochen mit verdünntem Barytwasser zerfällt die Hydrotheobromursäure nach der Gleichung:



Da die Thëursäure bei weiterer Einwirkung von Baryt zerstört wird, so ist es nöthig, die Menge des letzteren so zu wählen, dass er gerade zur Bindung der Kohlensäure und der Thëursäure ausreicht.

Dem entsprechend werden 2 g Hydrotheobromursäure in 40 g heissem Wasser gelöst, dann etwas mehr, als  $1\frac{1}{2}$  Mol. reines Barythydrat in concentrirter wässriger Lösung hinzugegeben und die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Dabei scheidet sich Baryumcarbonat ab und es entweicht Methylamin. Das heisse Filtrat wird mit einem ganz geringen Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt, und die abermals filtrirte Flüssigkeit im Vacuum bei  $50^\circ$  verdampft. Der Rückstand wird einmal aus heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure und dann noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Material beträgt 40—45 pCt. der angewandten Hydrotheobromursäure oder 54—60 pCt. der Theorie. Die lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf  $120^\circ$  nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_3O_4$ .  
 Procente: C 34.68, H 4.05, N 24.27.  
 Gef. » » 34.77, 34.71, » 4.17, 4.32, » 23.93.

Die Theürsäure krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen, schön ausgebildeten, glänzenden Formen, welche eine Combination von rhombischem Prisma und Doma zu sein scheinen. Rasch erhitzt schmilzt sie unter lebhafter Zersetzung gegen  $246^{\circ}$  (corr.  $254^{\circ}$ ). Sie löst sich recht leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem, und dann successive schwerer in Alkohol, Aceton und Aether, in Ligroin ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Von verdünnten kalten Alkalien wird sie leicht gelöst und durch Säuren unverändert wieder gefällt, durch Kochen mit überschüssigem Alkali oder Barytwasser wird sie zersetzt. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung, besonders wenn man einen Ueberschuss von Silbersalz anwendet, in der Wärme sehr stark.

Für die genauere Untersuchung reichte unser Material nicht aus, wir können in Folge dessen über die Structur nichts sagen.

#### Spaltung des Theobromursäureesters durch starke Salzsäure.

Uebergiesst man 10 g gepulverten Ester mit 150 g wässriger Salzsäure, welche bei  $-10^{\circ}$  gesättigt ist, so tritt beim Umschütteln nach einiger Zeit klare Lösung ein. Lässt man dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und kühlt in einer Kältemischung, so scheiden sich glänzende Blättchen in reichlicher Menge ab, welche vorwiegend aus Theobromursäure bestehen. Dieselben werden nach 2 Stunden filtrirt und die Mutterlauge im Vacuum bei etwa  $50^{\circ}$  verdampft. Der Rückstand löst sich in wenig heissem Wasser unter Gasentwicklung und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, und beim längeren Stehen scheidet sich ein körniges Krystallpulver ab, dessen Menge ungefähr 0.5 g, also nur 5 pCt. des angewandten Theobromursäureesters beträgt. Dasselbe ist der früher erwähnte Carbonyldimethylharnstoff von der Formel  $C_3H_{10}N_4O_3$ . Er wurde durch viermalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt und gab dann, im Exsiccator oder bei  $100^{\circ}$  getrocknet, folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_3H_{10}N_4O_3$ .

Procente: C	34.48,	H	5.75,	N	32.18.
Gef. »	» 34.44, 34.17, 34.33, 34.60,	»	6.48, 6.27, 5.72, 5.63,	»	31.68.
				N	32.09, 31.85.

Der Carbonyldimethylharnstoff schmilzt bei  $196-197^{\circ}$  (corr.  $199-200^{\circ}$ ) ohne Zersetzung. Er löst sich bei  $100^{\circ}$  in etwa 20 und bei Zimmertemperatur in ca. 80 Theilen Wasser. Von Alkohol und Chloroform wird er viel schwerer, und noch weniger von Aether und Benzol gelöst. In verdünntem kaltem Alkali löst er sich und wird beim Ansäuern unverändert wieder gefällt, beim Kochen mit starkem Alkali entsteht die später beschriebene Methylecyanursäure. Starke

Salpetersäure zerstört die Substanz in der Wärme vollständig. Von dem nicht methylieren Carbonyldiharnstoff unterscheidet er sich durch das Verhalten gegen Mercurinitrat. Während jener, wie E. Schmidt beobachtet hat, in warmer wässriger Lösung mit dem Quecksilbersalz einen krystallinischen Niederschlag liefert, wird die methylierte Verbindung unter diesen Bedingungen nicht gefällt. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in dem Verhalten der alkalischen Lösung gegen Kupfersulfat. Der Carbonyldiharnstoff giebt in alkalischer Lösung mit Kupfervitriol eine stark blaue Lösung; hat man wenig Kupfersalz angewandt, so spielt dieselbe schwach in's Röthlich-violette und erinnert dann an die bekannte Reaction des Biurets, ist aber sehr viel blauer als letztere<sup>1)</sup>. Die alkalische Lösung des Carbonyldimethylharnstoffs giebt dagegen mit Kupfervitriol keine Färbung, sondern es wird nur Kupferhydroxyd gefällt.

#### Synthese des Carbonyldimethylharnstoffs.

Aehnlich dem Carbonyldiharnstoff kann die Dimethylverbindung aus Phosgen und Methylharnstoff bereitet werden, nur müssen die von E. Schmidt für den ersten Körper angegebenen Versuchsbedingungen hier etwas abgeändert werden. Erhitzt man nämlich Methylharnstoff mit überschüssigem Phosgen auf 100°, so entsteht in reichlicher Menge Dimethylcyanursäure vom Schmelzpunkt 222°, aber kein Doppelharnstoff. Besser ist das Resultat, wenn man die Componenten in dem durch die Theorie verlangten Verhältniss anwendet.

Dem entsprechend werden etwa 3 g Phosgen und die für 2 Mol. berechnete Menge trockner Methylharnstoff im geschlossenen Rohr gemischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, wobei die Mischung porzellanartig erstarrt. Dann erhitzt man 5 Stunden auf 100°. Da starker Druck im Rohr herrscht, so muss dasselbe vor dem Oeffnen gut gekühlt werden. Die farblose, dickbreiige Masse wird in heissem Wasser gelöst und nach dem Einengen 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Das abgeschiedene Pulver wird filtrirt, dann in Natronlauge gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, und die alkalische Flüssigkeit wieder mit Säuren gefällt. Das Rohproduct muss 4–5 Mal aus heissem Wasser, wovon ungefähr die 20-fache Menge zum Lösen nöthig ist, umkrystallisirt werden, bis der Schmelzpunkt bei 196–197° liegt. Die Analyse des synthetischen Productes ergab:

<sup>1)</sup> H. Schiff (diese Berichte 29, 302) giebt an, dass der Carbonyldiharnstoff die Biuretreaction nicht zeigt. Das ist insofern richtig, als die Färbung hier eine andere ist und der violette Ton nur bei wenig Kupfervitriol bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_4O_3$ .

Procente: C 34.48, H 5.75, N 32.18.

Gef. » » 34.78, 34.74, » 5.95, 5.88, » 31.94.

Dasselbe besass auch die sonstigen Eigenschaften des zuvor beschriebenen Carbonyldimethylharnstoffs. Die Ausbeute an reinem Product beträgt bei dem synthetischen Verfahren ungefähr 20 pCt. der Theorie. Dasselbe ist deshalb für die Gewinnung der Substanz geeigneter, als die Darstellung aus dem Theobromursäureester.

#### Nitrosocarbonyldimethylharnstoff, $C_5H_9N_4O_3 \cdot NO$ .

1 g Carbonyldimethylharnstoff wird in 100 g Wasser heiss gelöst, die Flüssigkeit auf 10–15° abgekühlt, dann 2 g concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und eine wässrige Lösung von 1 g Natriumnitrit eingegossen. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt bei der eben genannten Temperatur die Abscheidung des Nitrosokörpers. Nach etwa 2 Stunden wird der schwach gelbe, dickflockige Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 50–60 pCt. der Theorie. Da das Product sich nicht umkrystallisiren lässt, so wurde es sofort zur Analyse verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_4O_4$ .

Procente: C 29.55, H 4.43, N 34.48.

Gef. » » 29.50, 29.70, » 4.73, 4.63, » 34.28, 34.13.

Die Analyse I wurde ausgeführt mit dem aus Theobromursäureester gewonnenen, die Analyse II mit dem synthetischen Product. Die Verbindung schmilzt gegen 120° unter lebhafter Zersetzung; sie verändert sich auch schon beim längeren Erwärmen auf 100°. In Wasser und Alkohol ist sie recht wenig, in Aether etwas leichter löslich, beim Erhitzen mit Wasser wird sie rasch zerstört. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt sie recht schön die Liebermann'sche Reaction.

#### Methylcyanursäure.

Wird der Nitrosocarbonyldimethylharnstoff mit der 10-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so geht er beim Umschütteln ziemlich rasch unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Verdampft man dann die Flüssigkeit im Vacuum bei 50°, so bleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welcher die Methylcyanursäure neben dem gleich zu beschreibenden Methylbiuret enthält. Derselbe wird in wenig heissem Wasser gelöst und das beim Erkalten ausfallende Krystallpulver durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Die Methylcyanursäure wird so in farblosen, dünnen, meist dicht verwachsenen Blättchen gewonnen, welche lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser entweicht

theilweise schon beim Trocknen über Schwefelsäure, rasch und vollständig bei 100°.

0.2433 g Substanz verloren bei 3-stündigem Erhitzen auf 100°  
0.0278 g H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 11.18.

Gef. » » 11.43.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 33.57, H 3.49, N 29.37.

Gef. » » 33.78, 33.64, » 3.87, 3.77, » 28.95.

Die trockne Methylecyanursäure schmilzt bei 285—286° (corr. 296—297°). Sie sublimirt ziemlich leicht, lässt sich auch in kleinerer Menge destilliren, und der Dampf riecht sehr stechend. Sie löst sich in 7—8 Theilen siedenden Wassers und reagirt stark sauer. Aus Alkohol und Aceton lässt sie sich ebenfalls umkrystallisiren.

Die Methylecyanursäure, welche unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden ist, gleicht der Cyanursäure sowie der dimethylirten Säure. Insbesondere giebt auch ihre möglichst neutrale, ammoniakalische Lösung mit einer Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein rothviolettes krystallinisches Kupfersalz, welches beim Kochen mit Wasser grünblau wird.

Dass die Verbindung, welche nach ihrer Bildungsweise zweifellos das Methyl am Stickstoff gebunden enthält, in der That ein Derivat der Cyanursäure ist, beweist ihre Verwandlung in das bekannte Trimethylisocyanurat. Um diese zu bewerkstelligen, wurde die Säure in der für 2 Mol. berechneten Menge Doppelnormalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 2 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit 1 Stunde auf 100° erwärmt. Aus der gelb gefärbten Lösung fiel beim Erkalten der Trimethylester krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde er in langen Stäbchen vom Schmelzpunkt 175—176° erhalten.<sup>1)</sup>

Für die Darstellung der Methylecyanursäure aus dem Carbonyldimethylharnstoff ist der Weg über die Nitrosoverbindung nicht erforderlich. Viel leichter und mit besserer Ausbeute entsteht die Säure aus dem Doppelharnstoff beim Kochen mit Alkalien. Der Vorgang gleicht völlig der von Schmidt beobachteten Bildung der

<sup>1)</sup> Die Methylirung der Cyanursäure selbst wurde bisher immer mit dem Silbersalz ausgeführt. Der nasse Weg ist aber auch hier bequemer. Behandelt man die Säure in der oben angegebenen Weise mit 3 Mol. Alkali und Jodmethyl, so beträgt die Ausbeute an Trimethylisocyanurat 40—45 pCt. der Theorie.

Cyanursäure aus dem Carbonyldiharnstoff. Zur Ausführung der Reaction wird der Carbonyldimethylharnstoff mit der 10-fachen Menge 20-procentiger Natronlauge etwa 10 Minuten lang gekocht, wobei Methylamin entweicht, und dann die abgekühlte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Dadurch wird sofort der grössere Theil der Methylcyanursäure gefällt, der Rest krystallisirt beim Erkalten. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Doppelharnstoffs oder 85 pCt. der Theorie. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um die Säure völlig rein zu erhalten.

#### Methylbiuret.

Dasselbe entsteht in kleinerer Menge bei der Zersetzung des Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs mit Wasser und ist in der Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der Methylcyanursäure bleibt, enthalten. Um es daraus zu gewinnen, wird die Flüssigkeit zunächst mit frisch gefälltem Baryumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, um den Rest der Methylcyanursäure in das Baryumsalz zu verwandeln, dann das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgelaugt. Aus der genügend concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sich bei guter Abkühlung das Methylbiuret als Krystallpulver ab. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt kaum mehr, als 10 pCt. des angewandten Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7N_3O_2$ .

Procente: C 30.77, H 5.98, N 35.89.

Gef. » » 30.90, 31.47, » 5.77, 6.08, » 35.56.

Die Substanz schmilzt bei 163—164° (corr. 165—166°). Sie ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich; denn eine Lösung in 8 Theilen Wasser scheidet bei Zimmertemperatur noch ziemlich viel Krystalle ab. Bei langsamer Krystallisation entstehen farblose, glänzende, gut ausgebildete Formen, welche bis mehrere Millimeter stark sind und öfters wie eine Combination von Prisma und Doma aussehen. Aus heissem Alkohol, wovon sie auch leicht aufgenommen wird, krystallisirt sie in kleinen, meist zu kugligen Aggregaten vereinigten Spiessen oder Plättchen. In heissem Essigester ist sie ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus auch ganz hübsch.

Die wässrig-alkalische Lösung giebt mit Kupferoxydsalzen eine stark blaue Färbung, welche bei Anwendung von wenig Kupfer schwach ins Röthlich-violette hinüberspielt.

Versetzt man die kalte, etwa 5-procentige, wässrige Lösung des Methylbiurets mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation eines Nitrosoderivats. Das-

selbe bildet ein fast farbloses Pulver, welches aus mikroskopischen, meist zu Büscheln vereinigten Blättchen oder Spiessen besteht. Es schmilzt beim raschen Erwärmen gegen  $135^{\circ}$  unter stürmischer Gasentwicklung, giebt die Liebermann'sche Reaction und unterscheidet sich von dem Nitrosomethylharnstoff sowohl durch den höheren Schmelzpunkt wie durch die geringere Löslichkeit in Alkohol. Ob schon die Verbindung nicht analysirt wurde, glauben wir doch aus ihrer leichten und glatten Bildung den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Methylbiuret eine Imidogruppe enthält und mithin die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  hat.

Leider ist es uns bisher nicht gelungen, das Methylbiuret mit dem Biuret selbst in Beziehung zu bringen und dadurch alle Zweifel an der Richtigkeit unserer Auffassung zu beseitigen.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Hübner für die Hülfe, welche er bei vorstehenden Versuchen geleistet hat, besten Dank.

466. C. Eis und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzyl-  
disulfosäure.

(Eingegangen am 11. November.)

F. Bender berichtet<sup>1)</sup> über einen wenig intensiv gelb gefärbten Körper, den er als Nebenproduct aus der Mutterlauge der gelben Farbstoffe isolirt hat, welche durch Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure entstehen. Die Analyse des Kaliumsalzes, sowie die Verschiedenheit des Reductionsproductes von der Diamidostilbendisulfosäure veranlassten Bender, die Substanz als Kaliumsalz der *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure anzusprechen.

Es ist nun auf einem anderen Wege gelungen, die *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure resp. deren Salze als Hauptproduct zu erhalten, und es erwies sich dieselbe als nicht ganz identisch mit dem von Bender erhaltenen und so benannten Körper. *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosaures Natrium ist nämlich in reinem Zustande vollständig farblos und löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure farblos auf. Da dasselbe sich durch Natronlauge leicht in zunächst nur wenig intensiv gefärbte Producte verwandelt, so wird vermuthlich in Bender's Substanz ein derartiges primäres Umwandlungsproduct vorliegen. Die Einwirkung von Natronlauge auf *p*-dinitrodibenzyl-disulfosäure Salze ist in der Weise sehr complicirt, dass je nach der Concentration, der Temperatur und der Zeitdauer ganz verschiedene Producte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 422.

entstehen, deren Färbung von grünlichgelb bis orange variirt. Vermuthlich liegen dabei complicirte Gemenge von Nitro-, Nitroso-, Azo- und Azoxy-Farbstoffen vor.

Zur Darstellung des dinitrodibenzylsulfosauren Natriums lässt man am besten Natriumhypochlorit und Natronlauge bei etwa 70° auf *p*-nitrotoluol-*o*-sulfosaures Natrium einwirken. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge des Hypochlorits unterbleibt die Bildung der bekannten gelben Stilbenfarbstoffe vollständig, und es entsteht farbloses *p*-dinitrodibenzylsulfosaures Natrium in nahezu der berechneten Menge. An Stelle des Hypochlorits können auch Hypobromite oder Persulfate als Oxydationsmittel dienen, doch ist hierbei die Reaction weniger glatt und muss zur Erzielung eines farblosen Productes ein grosser Ueberschuss an diesen Oxydationsmitteln verwendet werden.<sup>1)</sup>

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 600 ccm heissem Wasser gelöst, mit 800 ccm einer 2 pCt. unterchlorige Säure enthaltenden Lösung von Natriumhypochlorit, sowie mit 500 g Natronlauge von 40° Bé. versetzt; dann erhitzt man unter stetem Rühren auf 70°, wobei der anfangs ganz dicke Brei von *p*-nitrotoluolsulfosaurem Natrium immer dünner wird und in einen weissen oder schwach gelblich gefärbten, feinkrystallinischen Niederschlag übergeht. Nach wenigen Minuten ist die Reaction beendet; man kühlt dann die Masse rasch auf ca. 30° ab, am besten durch Einwerfen von Eisstücken. Erwärmt man zu lange, so bilden sich bereits gelb gefärbte Umwandlungsproducte. Nach kurzem Stehenlassen ist die Ausscheidung des neuen Körpers vollständig geworden, worauf man ihn abfiltrirt. Behufs Reinigung krystallisirt man das zuerst mit etwas Salzsäure neutralisirte Product unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus heissem Wasser um und erhält es so in farblosen glänzenden Blättchen oder Nadelchen. Bei langsamerem Erkalten und entsprechender Concentration der Lösung können auch grössere derbe Krystalle erhalten werden.

Die Analyse der bei 180° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_{10}S_2Na_2$ .			
Procente: C	35.29,	H 2.10,	S 13.44, Na 9.66.
Gef. » »	35.27, 35.20,	» 2.46, 2.43,	» 13.50, » 9.56.

In kaltem Wasser ist das Salz schwerer löslich, als *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium, von heissem Wasser wird es sehr leicht aufgenommen. Versetzt man eine kalte wässrige Lösung mit etwas

<sup>1)</sup> Das Verfahren wurde von der Firma J. R. Geigy & Co. in Basel zum Patent angemeldet.

Natronlauge und giebt eine geringe Menge eines organischen Reducionsmittels, z. B. Phenylhydrazin oder Pyrogallol hinzu, so tritt Rothfärbung ein, während *p*-Nitrotoluolsulfosäure unter diesen Umständen keine Reaction giebt. Der Körper zersetzt sich erst weit über 300° unter schwacher Verpuffung. Auf Zusatz von Chlorbaryum zur wässrigen Lösung fällt ein schwerlösliches krystallinisches Baryumsalz aus. Bemerket sei noch, dass in der ersten Krystallisationsmutterlauge sich noch ein Körper befindet, der bei der oben angeführten Reaction statt einer rothen Färbung zunächst eine intensiv blaue zeigt, die allmählich in Roth übergeht.

Durch Einwirkung von sauren Reducionsmitteln entsteht die schon von Bendor angeführte schwerlösliche Amidosäure, die zum Unterschied von der Diamidostilbendisulfosäure Tetrazofarbstoffe liefert, welche nur eine sehr geringe Affinität zur Pflanzenfaser besitzen. Dieselbe besitzt die Zusammensetzung einer Diamidodibenzyl-disulfosäure.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$ .

Procente: S 17.2.

Gef.       »       » 17.4.

Sie ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich.

Basel. Laboratorium der Fabrik von J. R. Geigy & Co.

**467. F. Kehrman und W. Schaposchnikoff:**  
**Ueber Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophen-**  
**azoniums sowie über die Einwirkung von Alkalien und Aminen**  
**auf dieselben.**

(Eingegangen am 4. November.)

**Allgemeiner Theil.**

Wir haben bereits in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> einige Salze des Phenylphenazoniums und Phenylnaphtophenazoniums beschrieben. Heute möchten wir zunächst das damals mitgetheilte Beobachtungsmaterial in einigen Punkten ergänzen, sodann aber im Speciellen auf die Wirkungsweise der Alkalien und Aminbasen auf die betreffenden Azoniumsalze näher eingehen.

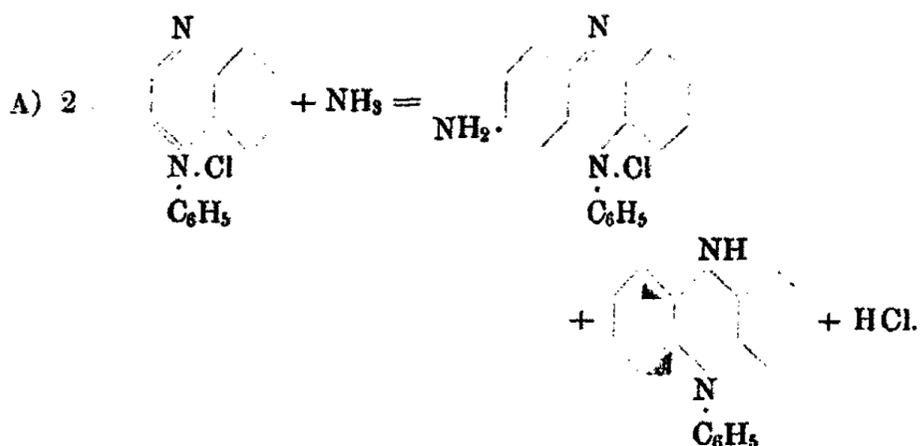
Es wurde schon mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass die genannten Stoffe in der Weise auf einander einwirken, dass Wasserstoffatome des Kernes in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2967.

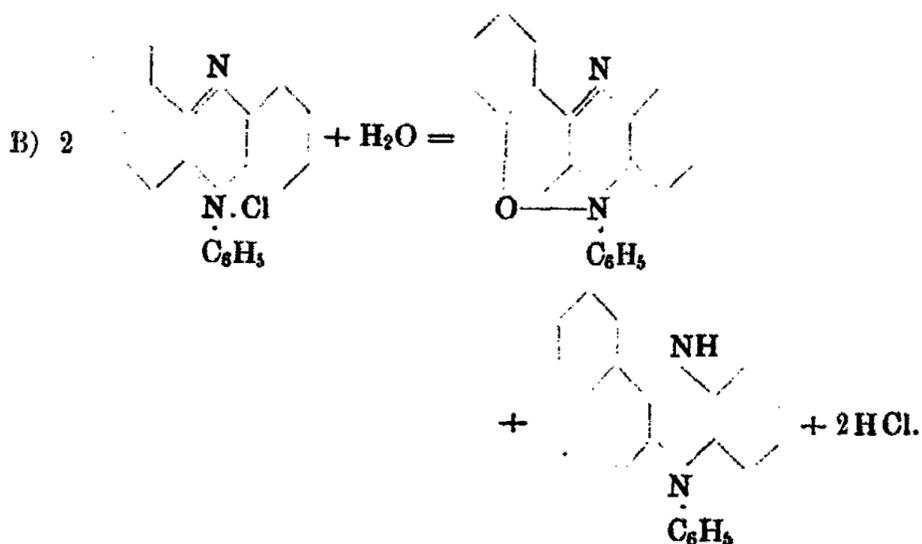
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2316. Inzwischen haben auch Fischer und Hepp diesbezügliche Beobachtungen mitgetheilt.

den Azoniumverbindungen durch Reste der Amine, resp. durch den Wasserrest ersetzt werden.

Aus Phenazonium und Ammoniak entsteht so Aposafranin, aus Naphtophenazonium und Natronlauge Rosindon u. s. w. Beide Reaktionen entsprechen den folgenden Gleichungen A und B.

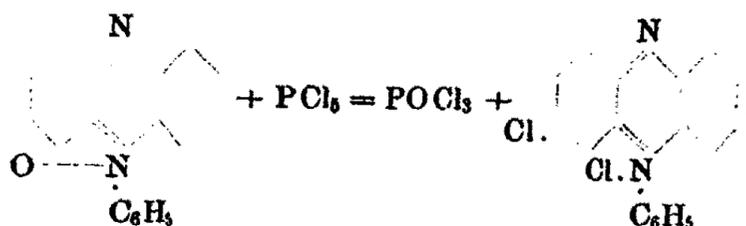


Aus Phenylphenazoniumchlorid entsteht Aposafraninchlorid und das Hydroderivat der Azoniumverbindung, welches sich in der ammoniakalischen Lösung auf Kosten des Luftsauerstoffs sehr rasch wieder oxydirt, in Phenylphenazonium zurückverwandelt wird, und als Solches von Neuem auf Ammoniak einwirkt. Dieser Process wiederholt sich, bis sämtliches Phenylphenazonium in Aposafranin übergegangen oder auch in anderer Weise zersetzt worden ist, da der Process keineswegs ganz glatt verläuft.



Aus Phenylnaphtophenazoniumchlorid und Alkali entsteht, neben Rosindon, ebenfalls die Hydrazoniumverbindung, die sich vermittelt des Luftsauerstoffes in der angegebenen Art regenerirt und weiter

umwandelt. In dieser Gleichung haben wir für Rosindon die Nietzki'sche Formel adoptirt, welcher die Indone als innere Salze zwischen dem stark basischen Azoniumhydroxyl und einem am Kern befindlichen Phenolhydroxyl, mit andern Worten als salzartige Anhydride von Oxyazoniumbasen betrachtet wissen will. Für dieselbe sprechen heute die überwiegende Mehrheit der Thatsachen, insbesondere die kürzlich von Fischer und Hepp mitgetheilte Umwandlung der Indone durch Phosphorpentachlorid in die Chloride von chlorirten Azoniumbasen; eine Reaction, welche unseres Erachtens für die Constitution der Indone nahezu entscheidend ist, z. B.



Der Brücken-Sauerstoff wird einfach durch zwei Chloratome ersetzt. Als ganz sicher bewiesen möchten wir jedoch auch jetzt noch nicht die Nietzki'sche Auffassungsweise ansehen, da wir glauben, dass die parachinoide Anhydridform der Indone ebenfalls existirt, wenn auch vielleicht Rosindon und Aposafranon nicht in diese Klasse gehören.

#### Experimenteller Theil.

Eisenchloriddoppelsalz und Nitrat des Phenylphenazoniums sind bereits früher beschrieben worden<sup>1)</sup>. Ausser diesen wurden noch die folgenden Salze dargestellt und analysirt:

Bichromat,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ , fällt auf Zusatz von wässriger Kaliumbichromat-Lösung zur Lösung des Chlorids in Gestalt violettbrauner Flocken, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in ockergelbe kleine Prismen verwandeln. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  20.80.

Gef. » » 20.67.

Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ , fällt als braungelbes glitzerndes Krystallpulver auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zur wässrigen, nicht zu verdünnten Lösung des Chlorids und ist in kaltem Wasser wenig, etwas mehr in siedendem mit rothgelber Farbe löslich.

<sup>1)</sup> l. c. S. 2968.

Analyse: Ber. für  $(C_{18}H_{13}N_2)_2 \cdot PtCl_6$ .  
 Procente: Pt 21.06.  
 Gef. » » 21.00.

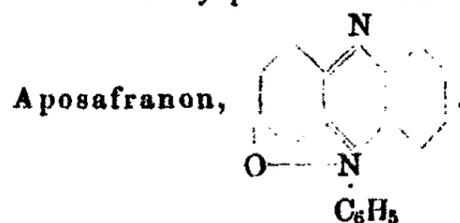
Golddoppelsalz,  $C_{18}H_{13}N_2 \cdot AuCl_4$ , wird aus der Lösung des Chlorids als schwerer ockergelber Niederschlag erhalten, welcher in Wasser fast unlöslich ist. Wurde zur Goldbestimmung bei  $100^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_2 \cdot AuCl_4$ .  
 Procente: Au 33.05.  
 Gef. » » 33.00.

Chlorid,  $C_{18}H_{13}N_2Cl$ , ist bisher nur in wässriger Lösung dargestellt worden und zwar aus dem Eisendoppelsalz durch vorsichtiges Fällen des Eisens mittels Ammoncarbonat aus der wässrigen Lösung desselben und Hineinfiltriren in verdünnte Salzsäure. Die so erhaltene goldgelbe Lösung hat zur Darstellung der vorstehend beschriebenen Doppelsalze gedient.

Das Jodid bildet einen braunen krystallinischen, das Mercurichloriddoppelsalz und das Pikrat einen orangegelben, ebenfalls krystallinischen Niederschlag, welche in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol löslich sind.

#### Einwirkung von Aetznatron und von Aminbasen auf Phenylphenazonium.



Dieses zuerst von Jaubert<sup>1)</sup> aus dem Aposafranin erhaltene und beschriebene Product haben wir aus dem Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums mit Leichtigkeit in grösserer Menge und zu etwa 50 pCt. der berechneten Ausbeute dargestellt. Man versetzt die concentrirte Lösung des Eisensalzes in verdünntem Alkohol mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, leitet durch die schnell roth werdende Flüssigkeit während einiger Stunden Luft hindurch, lässt den Alkohol in einer flachen Schaaale bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, verdünnt mit Wasser, salzt mit Kochsalz aus, saugt ab und krystallisirt den getrockneten Niederschlag wiederholt aus Benzol um. Das Aposafanon wurde so in goldglänzenden, rubinrothen, bei  $242^\circ$  schmelzenden, blättrigen Krystallen erhalten, welche die von Jaubert angegebenen Eigenschaften zeigten. Da dieser Chemiker die Zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 275.

setzung des Körpers nur durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt hat, so wurde eine Elementaranalyse von demselben gemacht, welche die folgenden Zahlen lieferte.

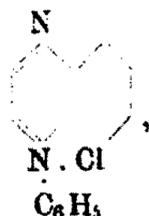
Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}N_2O$ .

Procente: C 79.41, H 4.41.

Gef. » » 79.52, » 4.61.

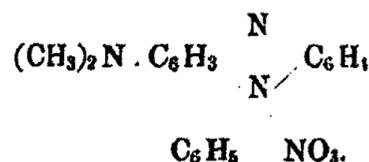
Die Substanz besitzt demnach in der That die bisher angenommene Zusammensetzung.

Aposafraninchlorid,  $NH_2$  ·



ist das Einwirkungsproduct von alkoholischem Ammoniak auf das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums. Zu seiner Darstellung versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Salzes mit überschüssigem, alkoholischem oder auch wässrigem Ammoniak, lässt 12 Stunden stehen, saugt eine halbe Stunde Luft durch die fuchsinrothe Lösung, filtrirt, kocht nach Zusatz vom gleichen Volum Wasser den Alkohol weg, kühlt ab, filtrirt wieder und salzt mit Chlornatrium aus. Das so erhaltene Chlorid ist in jeder Beziehung mit Aposafraninchlorid identisch. Zur weiteren Identificirung wurde es in das von Nietzki und Otto beschriebene Acetylderivat verwandelt, so wie vermittelt Natriumnitrit, Alkohol und Schwefelsäure in Phenylphenazonium übergeführt.

Dimethylaposafraninnitrat,



Versetzt man die alkoholische Lösung des Eisendoppelsalzes des Phenylphenazoniums mit einem kleinen Ueberschuss von Dimethylamin, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald prächtig violett. Nach Verlauf einiger Stunden filtrirt man in eine flache Schale, und lässt an der Luft verdunsten. Den Rückstand zieht man mit kleinen Mengen siedenden Wassers aus und sättigt die violetten Filtrate mit festem Natriumnitrat, wodurch das Nitrat des Farbstoffs grösstentheils in schwarzvioletten Nadelchen ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure erhält man das Salz in dicken bronzeglänzenden Prismen, welche in Wasser und Alkohol mit schön violetter Farbe leicht löslich sind. Das bei  $110^\circ$  getrocknete Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, ähnlich wie dieses

Bindschedler für das Nitrat des Tetramethylphenosafranins gefunden hat.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_3 \cdot NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente: C 64.69, H 5.12, N 15.09.

Gef. » » 64.84, 64.88, » 5.19, 5.12, » 15.18, 15.05.

Dimethylaposafranin-Platinchlorid,  $(C_{20}H_{18}N_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , aus dem Nitrat mittels Platinchlorwasserstoff gefällt, bildet bronze-glänzende, in kaltem Wasser unlösliche, in siedendem etwas lösliche Krystallkörner. Zur Analyse wurde dasselbe bei  $110^\circ$  getrocknet.

Dimethylaposafraninbichromat,  $(C_{20}H_{18}N_3)_2 \cdot Cr_2O_7$ , aus dem Nitrat und Kaliumbichromat dargestellt, bildet ein braunviolettes Krystallpulver, welches zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_{20}H_{18}N_3)_2 \cdot Cr_2O_7$ .

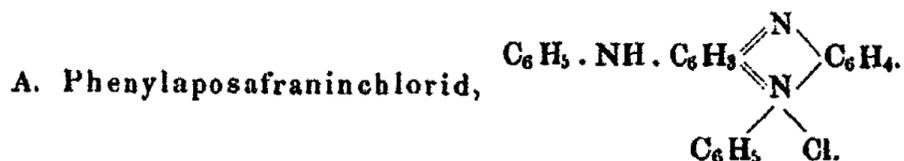
Procente:  $Cr_2O_3$  18.63.

Gef. » » 18.60.

Englische Schwefelsäure löst die Salze des Dimethylaposafranins mit blaugrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violet umschlägt. Alkalien bringen in der wässrigen Lösung des Nitrats keinen Niederschlag hervor, da die Base sehr wasserlöslich ist; erhitzt man die alkalisch gemachte Lösung zum Sieden, so entwickelt sich Dimethylamin und es entsteht Aposafranin, welches während des Erkaltens auskrystallisirt.

Jodid, Mercurichlorid-Salz und Pikrat sind in Wasser sehr wenig löslich.

Einwirkung von Anilin auf die Phenylphenazonium-Salze.



Dieses Salz, welches kürzlich auch von Fischer und Hepp durch Einwirkung von Anilin auf Chlorphenylphenazoniumchlorid erhalten und beschrieben wurde<sup>1)</sup>, bildet sich neben dem Chlorid des Anilidophenylaposafranins sehr leicht durch Einwirkung von Anilin auf das Eisendoppelsalz des Phenylphenazoniums. Man versetzte eine alkoholische Lösung von 1 Molekül desselben mit 5 Molekülen Anilin, filtrirte vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab, und liess an der Luft verdunsten. Der Rückstand wurde zunächst mit wenig kaltem Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1831.

ausgezogen, um das salzsaure Anilin zu entfernen, und darauf mit ganz verdünnter, heisser Salzsäure behandelt, wodurch das Phenylaposafranin mit violetter Farbe in Lösung geht, während das Anilidoderivat als Chlorid im Rückstand bleibt. Aus der violetten Lösung wurde zunächst durch Kochsalz etwas harzige Substanz und aus dem klaren, rein violetten Filtrat mittels Platinchlorwasserstoff das Platindoppelsalz ausgeschieden. Dasselbe bildet einen indigblauen, fein krystallinischen, kupferglänzenden, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

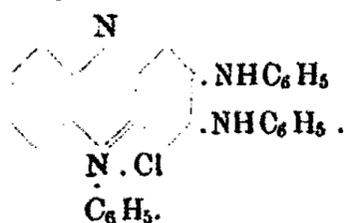
Analyse: Ber. für  $(C_{24}H_{18}N_3) \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 17.59.

Gef. » » 17.47.

Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violet übergeht. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure in blauvioletten Nadelchen; die daraus abgeschiedene Base besass die von Fischer und Hepp angegebenen Eigenschaften.

#### B. Anilidophenylaposafraninchlorid,



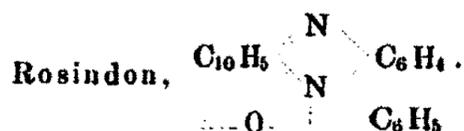
Der oben erwähnte, in heisser verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand, welcher das Anilidoprodukt in sehr unreinem Zustand erhält, wird in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Ammoniak die Base ausgeschieden, diese abfiltrirt, getrocknet, in Benzol gelöst, mit Thierkohle behandelt und durch gasförmige Salzsäure das Chlorid ausgeschieden, während die Verunreinigungen grossentheils im Benzol gelöst bleiben. Das abgesaugte Salz wurde schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in Gestalt metallgrünlänzender Krystallkörner erhalten, welche in Wasser unlöslich, sich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe, in englischer Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen, also dieselben Farbenreactionen zeigen, wie das durch Einwirkung von Anilin auf Aposafranin erhaltene, früher beschriebene Anilidoaposafraninchlorid.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{23}N_4Cl$ .

Procente: Cl 7.48.

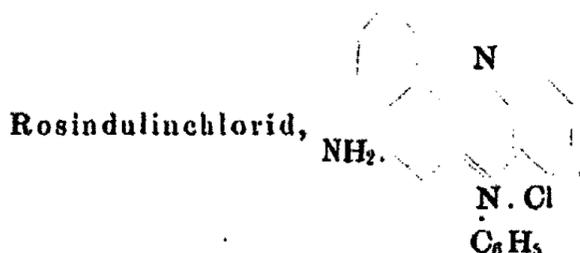
Gef. » » 7.39.

Einwirkung von Aetznatron und von Aminen auf Phenyl-  
naphthophenazoniumsalze.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man die alkoholische Lösung eines Naphthophenazonium-Salzes mit concentrirter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und leitet einige Stunden Luft durch die schnell roth werdende Flüssigkeit. Dann lässt man den Alkohol an der Luft verdunsten und zieht den Rückstand zunächst mit heissem Wasser und das hierin ungelöst Bleibende mit Benzol aus.

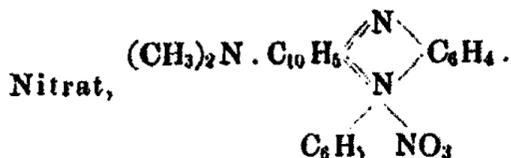
Die mit etwas Thierkohle behandelte, schön rothe Benzollösung liefert nach entsprechendem Einengen das Rosindon in goldglänzenden Tüfelchen, welche das Licht mit rubinrother Farbe durchlassen und bei 259° schmelzen. In Anbetracht der charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers, welche eine Täuschung vollkommen ausschliessen, erschien eine Analyse überflüssig.



Die alkoholische Lösung eines Naphthophenazonium-Salzes wird mit Ammoniak in genügenden Mengen versetzt, nach 12-stündigem Stehen einige Zeit Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser der Alkohol weggekocht, filtrirt, mit siedendem Wasser nachgewaschen und das stark rothgefärbte Filtrat mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltens krystallisirt das Rosindulinchlorid fast vollkommen aus. Da die HHrn. Fischer und Hepp ein ebenfalls aus Phenyl-naphthophenazonium dargestelltes Präparat bereits mit dem von ihnen entdeckten Rosindulin identificirt haben, so haben wir auch in diesem Falle von einer Analyse absehen können, möchten jedoch darauf hinweisen, dass der Eine von uns bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> hatte, dass er die Einwirkung von Ammoniak auf Phenyl-naphthophenazonium studirt und dabei Rosindulin erhalten habe, lange bevor Fischer und Hepp die gleiche Thatsache beobachteten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2317.

## Salze des Dimethylrosindulins.



Dimethylamin in geringem Ueberschuss färbt die alkoholische Lösung von Phenylnaphtophenazoniumnitrat sehr rasch dunkelroth. Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und zieht den trocknen Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers aus. Hierbei bleibt Rosindon ungelöst, während der neue Farbstoff mit prächtig fuchsinrother Farbe in Lösung geht. Es bildet sich umsomehr Rosindon, je grösser der Ueberschuss des angewandten Dimethylamins ist, was sich daraus erklärt, dass sich die Base des Dimethylrosindulins in alkalischer Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur in Rosindon und Dimethylamin spaltet. Auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur wässrigen Lösung des Nitrats krystallisirt dieses in prächtigen grünlänzenden Prismen langsam aus, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: C 68.41, H 4.99, N 13.30.

Gef. » » 68.49, » 5.33, » 13.23.

Das Nitrat löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelbstichig fuchsinrother Farbe ohne merkliche Fluorescenz. Alkalien und Alkalicarbonat erzeugen in diesen Lösungen in der Kälte zunächst keine Veränderung; erhitzt man zum Sieden, so entwickelt sich Dimethylamin, und Rosindon krystallisirt aus. Englische Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Roth umschlägt

Platinchlorid-Doppelsalz,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ . Dasselbe bildet einen in Wasser kaum löslichen, rothvioletten, krystallinischen Niederschlag und wurde zur Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 17.60.

Gef. » » 18.33.

Bichromat,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ , ist ein in Wasser kaum löslicher, dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, welcher, bei  $110^\circ$  getrocknet, analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Procente:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  16.59.

Gef. » » 16.65.

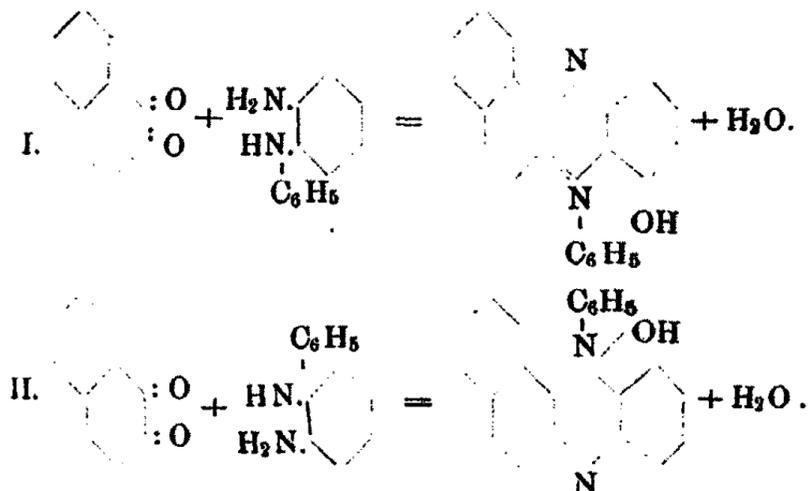
Genf, 30. October 1897, Universitätslaboratorium.

466. F. Kehrmann und Wilhelm Helwig: Ueber die Salze des Phenylisonaphtophenazoniums und die Einwirkung von Aminbasen auf dieselben.

(Eingegangen am 4. November.)

Allgemeiner Theil.

$\beta$ -Naphtochinon condensirt sich, wie früher <sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, mit Phenyl-*o*-phenylendiamin unter Bildung von zwei isomeren Azoniumverbindungen.



Die nach Gleichung I gebildete Base ist mit demjenigen Phenyl-naphtophenazoniumhydroxyd identisch, welches aus Rosindulin und dem Nietzki-Otto'schen Isomeren desselben durch Entfernung der Amino-Gruppe erhalten und eingehend beschrieben worden ist<sup>2)</sup>. Dasselbe entsteht aus dem  $\beta$ -Naphtochinon mit höchstens 2 pCt. der Gesamtausbeute.

Die nach Gleichung II gebildete Verbindung ist das Hauptproduct der Reaction und als Phenylisonaphtophenazoniumhydroxyd bezeichnet worden. Dasselbe bildet sich ausser aus  $\beta$ -Naphtochinon auch durch Entazotirung des früher beschriebenen blauen Isorosindulins<sup>3)</sup>.

Ausser dem bereits früher kurz erwähnten Eisenchloriddoppelsalz sind im nachfolgenden experimentellen Theil noch eine Reihe von Salzen des Phenylisonaphtophenazoniums, sowie die Resultate beschrieben, welche durch das Studium der Einwirkung verschiedener Amidokörper auf dasselbe erhalten worden sind. Diese Versuche haben zur Auffindung eines neuen Isomeren des Rosindulins, des vierten der 30 theoretisch möglichen, geführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2318, 2972.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2969.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 290, 275.

Ein fünftes Isomeres, welches sich aber von dem Phenylnaphtphenazonium ableitet, ist in der folgenden Mittheilung beschrieben. Man sieht, dass mit dem Vorschlage der HHrn. Fischer und Hepp, das früher von dem Einen von uns beschriebene dritte Isorosindulin als Pseudorosindulin zu benennen<sup>1)</sup>, für die Nomenclatur der Rosinduline nichts erreicht ist. Es bleibt hier kein anderer Ausweg, als die rationelle Bezeichnungsweise gemäss früher gemachten Vorschlägen.

#### Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Eisenchloriddoppelsalzes des Phenylisouaphtphenazoniums ist bereits kurz beschrieben worden. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in orangegelben, glänzenden, blättrigen Krystallen vom Schmelzpunkt 200.5°.

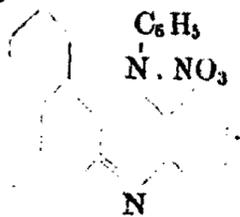
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{15}N_2Cl + FeCl_3$ .

Procente: C 52.28, Fe 11.09, Cl 28.12, N 5.54.

Gef. » » 51.51, » 11.33, » 28.11, » 6.10.

Das Salz ist in Wasser leicht, in siedendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht mit orangegelber Farbe löslich. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe; die Lösungen fluoresciren nicht.

Phenylisouaphtphenazoniumnitrat,  $C_{22}H_{15}N_2NO_3$ ,



Dieses Salz kann aus dem Eisendoppelsalz durch vorsichtiges Fällen des Eisens mittelst Ammoncarbonat aus seiner wässrigen Lösung, Hineinfiltriren in verdünnte Salpetersäure, Aussalzen mit festem  $NaNO_3$  und Umkrystallisiren des abgesaugten orangegelben Krystallpulvers aus Alkohol erhalten werden. Man kann jedoch auch direct die aus  $\beta$ -Naphtochinon und *o*-Aminodiphenylamin erhaltene, klar filtrirte Lösung<sup>2)</sup> mit Natriumnitrat aussalzen und den Niederschlag aus Alkohol fractionirt krystallisiren. Die ersten Fractionen bestehen aus reinem Isosalz, während sich in den Mutterlaugen das in geringer Menge immer vorhandene Phenylnaphtphenazoniumnitrat anreichert

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2752. Hr. O. Fischer hielt bei Aufstellung seiner Nomenclatur den von ihm Isorosindulin benannten Körper für unbekannt, bis der Eine von uns darauf hinwies, dass derselbe in dem von Nietzki entdeckten Condensationsproduct aus Phenyl- $\beta$ -naphtylamin und Chinondichlorimid seit langem vorlag. Ann. d. Chem. 290, S. 291 unten.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 2319.

und schliesslich mit mehr oder weniger Isosalz gemischt ebenfalls krystallisirt. Ueber dessen Trennung und Nachweis ist weiter unten das Nöthige mitgetheilt. Das Isonitrat krystallisirt aus Wasser und Alkohol in derben, rothgelben Krystallen, welche zuweilen krystallirtem Kaliumbichromat täuschend ähnlich sehen und sich in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe leicht lösen. Es schmilzt bei 229° und zersetzt sich gleich darauf. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche durch Wasser in gelbroth umschlägt. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknetes, fein gepulvertes Salz angewandt.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{15}N_3O_3$ .

Procente: C 71.54, H 4.07, N 11.38.

Gef. » » 71.86, » 4.55, » 12.20.

Phenylisonaphthophenazoniumchlorid - Platinchlorid,  
 $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot PtCl_6$ ,

fällt aus der wässrigen Lösung des Nitrats auf Zusatz von Wasserstoff-Platinchlorid vollständig als orangerotes Krystallpulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 19.00.

Gef. » » 18.82.

Phenylisonaphthophenazoniumchlorid - Goldchlorid,  
 $C_{22}H_{15}N_2 \cdot AuCl_4$ ,

gleichet durchaus dem Vorigen und wurde aus der Lösung des Nitrats mittels Goldchlorwasserstoffsäure erhalten. Schmelzpunkt 240°. Wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{15}N_2 \cdot AuCl_4$ .

Procente: Au 30.40.

Gef. » » 30.35.

Phenylisonaphthophenazoniumbichromat,  
 $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$ ,

fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des Nitrates als scharlachrothes Krystallpulver, welches in kaltem Wasser wenig, in heissem dagegen ziemlich löslich ist.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{15}N_2)_2 \cdot Cr_2O_7$ .

Procente:  $Cr_2O_3$  18.31.

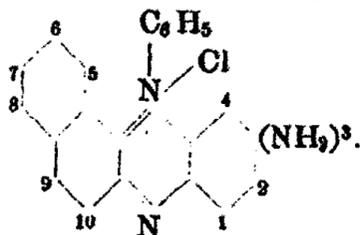
Gef. » » 18.31.

Das Jodid fällt auf Zusatz von Jodkalium-Lösung zur Lösung des Nitrats als dunkelbrauner, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Niederschlag aus. Quecksilberchlorid fällt ein ebenfalls wasserunlösliches Doppelsalz, welches aus viel siedendem Alkohol in rothgelben glänzenden Prismen krystallisirt.

Einwirkung von Aminen auf die Salze des Phenylisnaphthophenazoniums.

I. Einwirkung von Ammoniak.

3-Amino-Phenylisnaphthophenazoniumchlorid  
(Isorosindulinchlorid No. 4),



Versetzt man die alkoholische Lösung eines der vorstehend beschriebenen Salze, etwa des Nitrats, mit alkoholischem Ammoniak bis zu deutlich alkalischer Reaction, so wird die Flüssigkeit zunächst nur heller gelb gefärbt. Auf sofortigem Zusatz von Wasser fällt die Azonium-Base in hellgelben Flocken aus. Ueberlässt man jedoch die mit überschüssigem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung längere Zeit hindurch bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so wird dieselbe bald missfarbig und schliesslich nach etwa 24 Stunden intensiv violetroth. Die hierbei stattfindende Umwandlung der Iso-Salze ist vollkommen analog derjenigen der Salze des Phenylisnaphthophenazoniums durch Ammoniak, wobei bekanntlich Rosindulin entsteht. Die Bildung des neuen Isorosindulins verläuft jedoch bedeutend langsamer, als diejenige des Rosindulins und giebt geringere Ausbeuten. Da in allen bisher bekannten Fällen der Einwirkung von Aminen auf Azonium-Verbindungen stets die *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff substituiert wird, gleichgiltig ob sich dort Wasserstoff, Chlor oder die Sulfo-Gruppe befindet<sup>1)</sup>, so werden wir auch in diesem Falle, so lange nicht das Gegentheil bewiesen wird, annehmen dürfen, dass die Amino-Gruppe den in obigem Schema mit 3 bezeichneten Wasserstoff ersetzt hat. Mit dieser Annahme stehen die Eigenschaften der Verbindung, sowie die Thatsache in Uebereinstimmung, dass dieselbe bestimmt verschieden ist von dem früher beschriebenen, sich ebenfalls vom Phenylisnaphthophenazonium ableitenden Aminokörper<sup>2)</sup>, welcher gemäss seiner Bildungsweise die Amino-Gruppe in 9 hat.

Zur Darstellung des Chlorids des Isorosindulins wurden 20 g Eisendoppelsalz des Phenylisnaphthophenazoniums in Alkohol gelöst, mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak versetzt und 24 Stunden im offenen Kolben sich selbst überlassen. Dann wurde die tiefrothe

<sup>1)</sup> Für Wasserstoff und die Sulfogruppe ist dieses von dem Einen von uns, für Chlor von Fischer und Hepp nachgewiesen worden.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 290, 275.

Flüssigkeit in einer flachen Schale an der Luft verdunsten gelassen, wobei die Reaction mit Hilfe des Luft-Sauerstoffs zu Ende geführt wird. Der trockne Rückstand wurde wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht, so lange sich dieses noch roth färbt, und die vereinigten Filtrate kochend heiss mit soviel festem Chlornatrium versetzt, dass eben eine Krystallisation beginnt. Während des Erhaltens scheidet sich der Farbstoff in violetrothen Nadeln fast vollständig aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, und aus wenig heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt. Aus 20 g Eisendoppelsalz wurden so ungefähr 3 g reines Chlorid, entsprechend 21 pCt. der Theorie, erhalten. Zur Analyse wurde das Salz bei 110–120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_3Cl$ .

Procente: C 73.85, H 4.47, N 11.75.

Gef. » » 73.50, » 5.01, » 11.68.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht mit fuchsinrother Farbe löslich. Die wässrige und besonders die alkoholische Lösung zeigen deutliche rothe Fluorescenz, eine Eigenschaft, die ebenfalls für die *p*-Stellung der Aminogruppe zum Azinstickstoff spricht.

Englische Schwefelsäure löst mit braunvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser über grün und blaugrün in violetroth übergeht.

Ammoniak erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorids zunächst keinen Niederschlag; bei längerem Stehen und sofort beim Erwärmen scheidet sich die Base aus.

Natriumcarbonat erzeugt ebenfalls nur beim Kochen, Aetznatron dagegen in der Kälte einen rothvioletten, flockigen Niederschlag der Base, welcher sich mit fuchsinrother Farbe in Aether löst.

Das neue Isorosindulin besitzt demnach, abgesehen von seiner Farbe, sehr viele Aehnlichkeit mit dem Rosindulin.

Isorosindulinchlorid-Platinechlorid,  $(C_{22}H_{16}N_3)_2 \cdot PtCl_6$  fällt auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid zur Lösung des Chlorids in Gestalt violetter Nadelchen, welche in siedendem Wasser etwas löslich sind und zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{16}N_3)_2 \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 18.37.

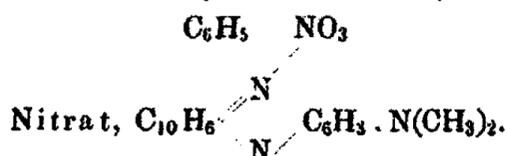
Gef. » » 18.17.

Das Nitrat krystallisirt auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids in sehr schönen, kupferglänzenden, flachen Prismen, welche in reinem Wasser ziemlich leicht, in verdünnter Salpetersäure dagegen sehr schwer löslich sind. Jodkalium erzeugt in der Lösung des Chlorids einen rothvioletten,

flockigen, in heissem Wasser ziemlich löslichen, Quecksilberchlorid einen ebenso aussehenden, schnell in kleine Nadelchen übergehenden, auch in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag. Kaliumbichromat fällt violetbraune, fast unlösliche Flocken. Die Lösungen sämtlicher Salze schmecken bitter.

## II. Einwirkung von Dimethylamin.

### 3-Dimethylamino-Phenylisonaphtophenazonium-Salze. (Dimethylisorosindulin).



Wässrige Dimethylamin-Lösung, in kleinem Ueberschuss, färbt die alkoholische Lösung des Phenylisonaphtophenazoniumnitrats binnen einigen Minuten prachtvoll blau. Dem durch freiwilliges Verdunsten des Alkohols in einer flachen Schale verbleibenden krystallinischen Rückstand entzieht man mit siedendem Wasser den Farbstoff, welcher auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zum Filtrat in prächtig kupferglänzenden, indigoblauen Prismen krystallisiert. Dieselben schmelzen bei 220° unter Zersetzung und sind in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit brauner, beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Nitrat bei 140° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{NO}_3$ .

Procente: N 13.60.

Gef. » » 14.29.

Golddoppelsalz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{AuCl}_4$ , fällt auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Nitrats in violetblauen Krystallen, welche in Wasser fast unlöslich sind und bei 200–203° unter Zersetzung schmelzen. Wurde zur Goldbestimmung bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{AuCl}_4$ .

Procente: Au 28.50.

Gef. » » 28.61.

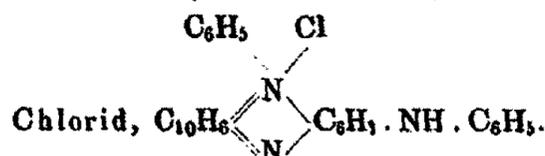
Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ , gleicht ganz dem Goldsalz und wurde wie dieses erhalten und bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 17.59.

Gef. » » 17.42.

## III. Einwirkung von Anilin.

3-Phenylamino-Phenylisonaphthophenazoniumsalze.  
(Phenylisorosindulin.)

3.2 g Eisendoppelsalz der Isoverbindung wurden in Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, 8 g Anilin hinzugefügt, die nach 24 Stunden rein blau gewordene Lösung von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd in eine flache Porzellanschale filtrirt und der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Der Rückstand wurde in viel siedendem Wasser gelöst, und das Filtrat heiss mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid des Farbstoffes, so gut wie vollständig, als schweres kupferglänzendes Krystallpulver ausfällt. Die Ausbeute ist die theoretische. Zur Analyse wurde ein wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirtes Präparat bei 110–120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 77.51, H 4.61, N 9.66, Cl 8.19.

Gef. » » 77.57, » 5.36, » 9.97, » 8.32.

Das Chlor wurde im Filtrat der mit Natriumcarbonat aus der wässrigen Lösung des Chlorids abgeschiedenen Base, nach dem Ansäuern durch Salpetersäure, mittels Silbernitrat bestimmt.

Das Chlorid des neuen Phenylisorosindulins ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich gut mit dunkelblauer Farbe löslich; diese Lösungen fluoresciren nicht. Die braune Lösung in englischer Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser durch Grün in Blau über, wobei das Sulfat ausfällt. Das Nitrat ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Aetzalkalien und Carbonate fällen aus der wässrigen Lösung des Chlorids die Base als rein blauen, anfangs flockigen, nachher krystallinischen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid und Jodkalium erzeugen wasserunlösliche blaue Niederschläge.

Platindoppelsalz. Blauer, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 16.19.

Gef. » » 16.25.

Die Salze des Phenylisonaphthophenazoniums verhalten sich gemäss den vorstehend mitgetheilten Versuchsergebnissen gegenüber Ammoniak und Aminen genau wie die Salze des Phenylnaphtophenazoniums,

indem Wasserstoffatome durch die Reste des angewandten Amins ersetzt werden.

Während nun festgestellt ist, dass im Phenylnaphtphenazonium stets die im Naphtalkern befindliche *p*-Stelle zum Azinstickstoff substituiert wird, ist in dem Phenylisonaphtphenazonium diese Stelle durch den zweiten Benzolkern des Naphtalinrestes in Anspruch genommen. Es kann daher die Substitution, wenn anders dieselbe in *p*-Stellung zum Azinstickstoff stattfindet, nur den gegenüberliegenden Benzolkern in Anspruch nehmen. Endgültig beweisen lässt sich die angenommene Formel nur durch directe Synthese.

Obne Rücksicht auf den Ort der Substitution geht aus dem Verhalten der Salze des Phenylisonaphtphenazoniums deren chinöide Natur hervor, da die betreffende Reaction der Einwirkung von Aminen auf Chinone entspricht.

Was die Nuance der erhaltenen Isorosinduline betrifft, so ist es interessant, dass, während das Aminoderivat selbst noch roth, wenn auch entschieden violettstichig gefärbt ist, dessen Dimethyl- und Phenyl-Derivat rein blaue Farbstoffe sind. Im Gegensatz hierzu zeigen die meisten bisher bekannten Monoaminoazoniumverbindungen rothe bis höchstens rothviolette Farbe.

#### *IV. Nachweis des Phenylnaphtphenazoniums in dem Reactionsproduct des $\beta$ -Naphtochinons auf *o*-Aminodiphenylamin.*

Wie weiter vorn erwähnt ist, sammelt sich das Nitrat dieser Verbindung in den beim Umkrystallisiren des rohen Isonitrats resultirenden Mutterlaugen an und krystallisirt schliesslich mit letzterem gemischt aus. Um seine Gegenwart nachzuweisen, benutzt man zweckmässig die Thatsache, dass die Salze des Phenylnaphtphenazoniums durch längere Einwirkung von Dimethylamin unter vorübergehender Bildung von Dimethylrosindulin schliesslich in Rosindon verwandelt werden, während die Salze des Phenylisonaphtphenazoniums in die gegen überschüssiges Dimethylamin beständigen Dimethylisorosindulin-Salze übergehen. Beim Ausziehen des aus einem Gemisch beider isomerer Azoniumnitrats mittels alkoholischem Dimethylamin erhaltenen und an der Luft verdunsteten Reactionsproductes mit siedendem Wasser bleibt das vorhandene Rosindon in Gestalt grünglänzender Krystalle zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Ein so dargestelltes Präparat zeigte Schmelzpunkt  $259^{\circ}$  und die übrigen für Rosindon charakteristischen Eigenschaften.

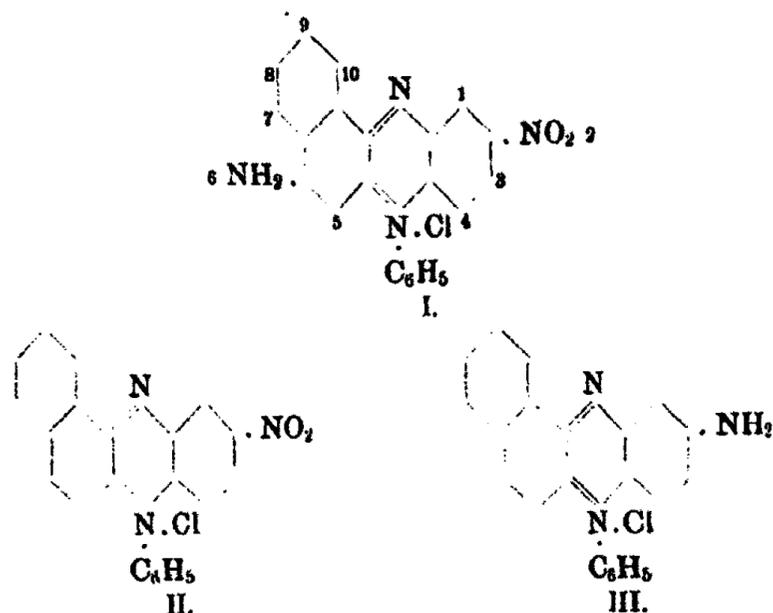
Genf, Universitätslaboratorium, 31. October 1897.

469. F. Kehrmann und O. Feder:  
Ueber das fünfte Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 4. November.)

Allgemeiner Theil.

Durch Condensation von Amino- $\beta$ -naphthochinon (Oxynaphthochinonimid) mit demjenigen Nitroderivat des Orthoaminodiphenylamins, welches durch partielle Reduction des gewöhnlichen 1.2.4-Dinitrodiphenylamins mittels Schwefelalkalien entsteht, erhält man leicht ein Nitro-Rosindulin<sup>1)</sup> der folgenden Constitution (Formel I):



In diesem lässt sich die Aminogruppe leicht durch Wasserstoff ersetzen, und es resultirt 2-Nitro-Phenyl-naphthophenazonium, welches durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in die Salze bzw. das Chlorid des 2-Amino-Phenyl-naphthophenazoniums übergeht. Diese Salze sind mit den Rosindulinsalzen isomer, welch' letztere rationell als Salze des 6-Amino-phenyl-naphthophenazoniums zu bezeichnen sind, falls man für die Ortsbezeichnung der Substituenten im Molekül des Naphthophenazoniums sich des in Formel I angedeuteten Zifferschemas bedient.

Experimenteller Theil.

Nitro-Rosindulinchlorid.

Zur Darstellung dieses Körpers, welche von Hrn. F. Rademacher in seiner Dissertation beschrieben ist, erhitzt man in einem

<sup>1)</sup> F. Rademacher, These, Berlin, Alb. Sayffaerth, Bülowstr. 57.

Kochkolben ein Gemisch von 5 g salzsaurem Nitroaminodiphenylamin, 400 ccm Alkohol und  $4\frac{1}{2}$  g Oxynaphtochinonimid so lange zu gelindem Sieden, bis alles in Lösung gegangen ist, versetzt dann mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure und lässt erkalten. Die nach zwei Stunden ausgeschiedene grünlänzende Krystallmasse wird abgesaugt und wiederholt mit viel siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure so lange ausgekocht, als noch etwas mit rother Farbe in Lösung geht. Die vereinigten und filtrirten Auszüge scheiden auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure das Chlorid des Nitrosindulins in ganz reinem Zustande, fast vollständig als dunkelrothes, grünlänzendes, schweres Krystallpulver ab. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der theoretischen. In reinem Wasser löst sich das Salz weit schwerer, als Rosindulinchlorid und mit bedeutend gelbstichigerer Nuance; die alkoholische Lösung zeigt deutliche gelbliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit gelbgrüner, beim Verdünnen mit Wasser durch blaugrün in roth übergehender Farbe. Zur Analyse wurde das Salz bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

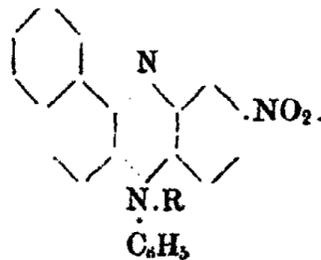
Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{15}N_4O_2Cl$ .

Procente: C 65.59, H 3.72, N 13.91, Cl 8.82.

Gef. » » 65.49, » 3.60, » 13.68, » 9.17.

Hr. Rademacher hat eine Reihe von Derivaten dieses Nitrosindulins studirt; die betreffenden Thatsachen werden in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

#### Salze des 2-Nitro-Phenylnaphtophenazoniums.



Eisenchloriddoppelsalz,  $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + FeCl_3$ . 5 g Nitrosindulinchlorid werden in der eben ausreichenden Menge englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst; dann wird unter Wasserkühlung so viel Wasser hinzugesetzt, bis die anfangs gelbgrüne Nuance der Lösung in grünblau übergegangen ist und nun zu der fortwährend gut gekühlten Flüssigkeit eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit in kleinen Antheilen hinzugesetzt, bis die grünblaue Farbe einem klaren intensiven Blutroth Platz gemacht hat. Dann giesst man in dünnem Strahle in das doppelte Volum Alkohol, wobei eine kräftige Entwicklung von Stickstoff stattfindet und fällt nach zwei-

stündigem Stehen aus der gelbbraun gewordenen Lösung der Azoniumverbindung durch Zusatz einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorid in verdünnter Salzsäure das Eisenchloriddoppelsalz als rothbraunes, sandiges Krystallpulver. Dasselbe wird abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Alkohol von der Mutterlauge befreit. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische; so wurden in einem Falle aus 4.74 g Nitrosindulinchlorid 6.1 g statt 6.3 g Eisendoppelsalz erhalten, was 97 pCt. der Theorie entspricht.

Nitrat,  $C_{22}H_{14}N_3O_2 \cdot NO_3$ , wurde aus dem Eisendoppelsalz nach folgendem Verfahren erhalten: 3 g davon wurden in der eben ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst, 0.39 g Natriumacetat hinzugefügt, wodurch sehr bald ein Niederschlag von basischen Eisensalzen entsteht, und die Lösung alsdann sofort in 10 ccm verdünnte Salpetersäure von 1.1 spec. Gewicht hineinfließt. Der hierbei rasch entstehende krystallinische Niederschlag des Nitrats wird abgesaugt, in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser bei höchstens 60–70° gelöst, in einen abgekühlten Kolben filtrirt und nochmals mit etwas Salpetersäure versetzt. Man erhält so das Salz in prächtigen metallgrünen Nadeln, welche sich in Wasser leicht mit gelbrother Farbe auflösen, sich jedoch nicht ohne Zersetzung bei 100° trocknen lassen. Erwärmt man seine wässrige Lösung, so trübt sich dieselbe rasch unter Ausscheidung eines rothen, flockigen Niederschlags von Nitrosindon. Diese Zersetzung findet bei Gegenwart von etwas freier Säure nur sehr langsam statt. Auch die übrigen Salze des Nitronaphtophenazoniums verhalten sich ebenso, erleiden demnach bereits durch Wasser die gleiche Zersetzung, wie die nicht nitrierte Verbindung durch Alkalien, welche dabei bekanntlich in Rosindon übergeht. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_4O_5$ .

Procente: C 63.77, H 3.38, N 13.52.

Gef. » » 64.50, 64.60, » 3.59, 4.40, » 11.90, 13.92.

Die zu hohen Zahlen für C und H und die zu niedrigen für N erklären sich durch eine theilweise Zersetzung des bei 100° getrockneten Nitrats unter Verlust von etwas Salpetersäure. Die richtige Stickstoffbestimmung rührt von einem bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Präparat her.

Chlorid,  $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + 2H_2O$ . Dieses Salz wird genau so unter Verwendung von Salzsäure dargestellt, wie das Nitrat unter Anwendung von Salpetersäure. Es gleicht dem letzteren im Verhalten durchaus und bildet grüne Nadeln, ist jedoch etwas beständiger und leichter löslich in Wasser. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche auf Wasserzusatz direct in gelbroth übergeht. Zur Analyse wurde feingepulverte, im Exsiccator getrocknete Substanz genommen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{14}N_3O_2Cl + 2aq.$

Procente: C 62.33, H 4.25.

Gef. » » 62.01, » 4.45.

Platindoppelsalz,  $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot PtCl_6$ , fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Chlorids in mit Salzsäure angesäuertem Wasser als rothgelbes unlösliches Krystallpulver aus. Dasselbe wurde bei  $110^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot PtCl_6$ .

Procente: Pt 17.53.

Gef. » » 17.40.

Bichromat,  $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$ , aus der Lösung des Chlorids mit Kaliumbichromatlösung gefällt, bildete einen gelbrothen, in Wasser unlöslichen, feinpulverigen Niederschlag, welcher zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{14}N_3O_2)_2 \cdot Cr_2O_7$ .

Procente:  $Cr_2O_3$  16.52.

Gef. » » 17.08.

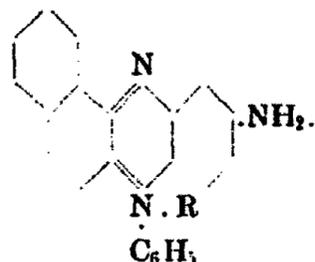
Aurochlorat,  $(C_{22}H_{14}N_3O_2) \cdot AuCl_4$ , wie das Platinsalz mittels Goldchlorwasserstoffsäure dargestellt und diesem vollständig gleichend; wurde zur Analyse bei  $110^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{14}N_3O_2) \cdot AuCl_4$ .

Procente: Au 28.40.

Gef. » » 28.47.

#### Salze des 2-Amino-Phenyl-naphthophenazoniums,



#### Iso-Rosindulinchlorid. No. 5. $C_{22}H_{16}N_3Cl$ .

2 g Nitro-phenyl-naphthophenazoniumchlorid wurden in wenig Alkohol suspendirt und 3.5 g Zinnchlorür, gelöst in rauchender Salzsäure, hinzugegeben. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit zunächst unter Bildung eines Hydroazoniumkörpers intensiv grün. Erst beim Erwärmen findet Reduction der Nitro-Gruppe statt und die Lösung wird braunviolett, indem gleichzeitig das Zinn-Doppelsalz der Amino-Verbindung zu krystallisiren beginnt. Auf Zusatz von viel Wasser und etwas concentrirter Salzsäure schied sich dasselbe vollständig aus, wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Um aus diesem Doppelsalz das Chlorid herzustellen, erhitzt man es mit ziemlich viel Wasser zum Sieden, neutralisirt die Lösung nahezu durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Ammoncarbonat-Lösung und filtrirt

heiss ab. Das Ungelöste wird so oft wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, bis dieses aus dem Rückstand nichts mehr auflöst. Die vereinigten, röthlich-violetten Filtrate salzt man mit Kochsalz aus und krystallisirt das so gut wie vollständig ausgefallene Chlorid zweimal aus mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem Wasser um. Man erhält so lange, glänzende, schwarzviolette Nadeln, welche in reinem Wasser leicht, wenig in angesäuertem oder salzhaltigem löslich sind. Diese Lösungen besitzen eine höchst charakteristische braunviolette Farbe. Sehr verdünnte Lösungen sind schmutzig violetroth. Concentrirte Salzsäure färbt gelbroth, indem das zweisäurige Chlorid entsteht, welches die Farbe der nicht amidirten Naphtophenazonium-Salze besitzt. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch stufenweises Verdünnen mit Wasser zunächst in gelbroth, dann in violetroth übergeht, indem das zunächst entstehende zweisäurige Sulfat durch viel Wasser dissociirt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_3Cl$ .

Procente: C 73.84, H 4.47, Cl 9.93.

Gef. » » 73.36, » 4.92, » 9.79.

Nitrat,  $C_{22}H_{16}N_3.NO_3 + H_2O$ . Dieses Salz ist für das neue Isorosindulin dadurch besonders charakteristisch, dass es in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser so gut wie unlöslich ist. Die Chlor-Bestimmung im Chlorid konnte in Folge dessen in einer mit Salpetersäure ausgefällten und filtrirten Lösung durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführt werden. Das hierbei gewonnene Nitrat bildet in kaltem Wasser kaum, in heissem beträchtlich lösliche, kleine, grauviolette Nadeln. Dieselben wurden zur Analyse bei  $130^{\circ}$  getrocknet und enthalten alsdann noch ein Molekül Krystallwasser.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_3.NO_3 + aq$ .

Procente: C 65.67, H 4.47.

Gef. » » 65.03, » 4.53.

Platin-Doppelsalz,  $(C_{22}H_{16}N_3)_2.PtCl_6$ , fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des Chlorids in blauschwarzen feinen Nadelchen aus, welche in Wasser unlöslich sind. Es wurde zur Analyse bei  $110^{\circ}$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $(C_{22}H_{16}N_3)_2.PtCl_6$ .

Procente: Pt 18.48.

Gef. » » 18.36.

Das Jodid bildet einen graublauen, flockigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag; das Mercurichlorid-Doppelsalz feine, sehr schwerlösliche, grauviolette Nadelchen.

Genf, Universitätslaboratorium, 1. November 1897.

470. W. Hentschel: Zweckmässige Gewinnung  
von Chlorstickstoff.

(Eingegangen am 5. November.)

Ich habe früher<sup>1)</sup> ein Verfahren zur Gewinnung von Chlorstickstoff-Lösungen aus unterchlorigsaurem Natrium mitgeteilt. Bei dem Versuch, das letztere durch Chlorkalk zu ersetzen, versagte die Methode. Die Lösungen zersetzten sich unter Gasentwicklung.

Es stellte sich indessen heraus, dass dieses Hinderniss verschwindet, wenn man der Chlorkalklösung ein gewisses Quantum Salzsäure zufügt. Salmiaklösung scheidet in dieser Lösung sofort und ohne Gasentwicklung Chlorstickstoff ab, man kann denselben der milchig getrühten Flüssigkeit durch ein passendes Lösungsmittel entnehmen.

Ich habe aber beobachtet, dass die Bildung reichlicher Mengen von Chlorstickstoff bei diesem Verfahren an enge Concentrationsgrenzen gebunden ist und gebe deshalb hier das von mir eingehaltene Verfahren:

3 L einer Chlorkalklösung, die auf den Liter 22.5 g wirksames Chlor enthält, bringt man in eine 5 Liter-Stöpselflasche, fügt durch einen langgestielten, in Mitten der Flüssigkeit mündenden Trichter unter leisem Bewegen der Flüssigkeit so viel 10-procentige Salzsäure hinzu, dass eine Probe auf Zusatz von überschüssiger 20-procentiger Salmiaklösung keine Gasentwicklung mehr erzeugt, wozu gewöhnlich 300 ccm von der verdünnten Säure nöthig sind, giebt 300 ccm 20-procentige Salmiaklösung und nach leisem Bewegen weitere 300 ccm Benzollösung hinzu und schüttelt die verschlossene Flasche sofort eine halbe Minute lang kräftig durch. Bei reichlicher Beleuchtung schützt man den Inhalt der Flasche jetzt durch Verhüllen mit einem schwarzen Tuch, lässt die wässrige Schicht durch einen Heber ab und giesst die Benzollösung durch ein Falten-Filter, auf dessen Grund man etwa 20 g zerkleinertes Chlorcalcium gebracht hat.

Man erhält etwa 290 g 10-procentige Chlorstickstoff-Lösung, die im Dunkeln aufzubewahren, besser aber für den Gebrauch frisch zu bereiten ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1434.

471. W. Hentschel: Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und -Dimethyl-Anilin.

(Eingegangen am 5. November.)

Chlorstickstoff und Anilin wirken in Benzol-Lösung lebhaft, aber durchaus controllirbar auf einander ein. Lässt man eine 5—10-procentige Chlorstickstoff-Lösung in eine ebenso starke Anilin-Lösung tropfen, so findet ziemliche Erwärmung statt, und man beobachtet zunächst das Auftreten einer schmutzig-grünen, später rothbraunen Färbung. Gleichzeitig scheidet die Lösung Flocken von salzsaurem Anilin und Chlorammonium ab und erstarrt demzufolge zu einem schwerbeweglichen Brei. Setzt man noch mehr Chlorstickstoff zu, so verschwindet das salzsaure Anilin in einer mässigeren Reaction. Die Masse wird wieder dünnflüssig, und wenn man etwa 1 Molekül Chlorstickstoff auf 1 Molekül Anilin eingetragen hat, ist die Einwirkung in dem Augenblick beendet, wo eine deutlich wahrnehmbare Aufhellung des Flüssigkeitsgemisches stattgefunden hat. Dasselbe war vorher dunkelbraun und hat sich jetzt ziegelroth gefärbt.

Die Lösung erstarrt beim Verdunsten zu einem Krystallkuchen von gew. Trichloranilin. Schmp. 78°.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4NCl_3$ .

Procente: Cl 54.2, N 7.20.

Gef. » » 53.3, » 7.45.

Der geschilderte Verlauf der Reaction lässt die Entstehung von Zwischenkörpern vermuthen. Man konnte an die Bildung von Diazoamidobenzol denken. Es gelang mir aber weder dieses noch irgend ein anderes fassbares Zwischenproduct aus der Benzollösung abzuscheiden. Unterbricht man die Reaction in einer Zwischenphase, so gewinnt man beim Eintrocknen der Lösung nur einen an der Luft verharzenden Lack. Auch gab die Benzol-Lösung mit Phosgen keinen Diazobenzol-Harustoff, was geschehen müsste, wenn sie Diazoamidobenzol enthielte; endlich habe ich mich überzeugt, dass dieses Letztere zwar auf Chlorstickstoff reagirt, ohne aber glatt zu Trichloranilin zu führen.

Auch das Studium der Zersetzung, die das Zwischenproduct beim Kochen mit Wasser erfährt, führte zu keiner Einsicht in seine Natur.

Es bilden sich hierbei, neben einem überkochenden dunkelroth gefärbten Oel — mit Trichloranilin vermisches und deshalb nicht zum Erstarren zu bringendes Azobenzol — grosse Mengen eines schwarzen Farbstoffes, den ich auf Grund seines Verhaltens wie einiger analytischer Bestimmungen für ein stark verunreinigtes Anilinschwarz halten darf.

Ich ging hierbei von dem Einwirkungsproduct von 2 Molekülen Chlorstickstoff auf 1 Molekül Anilin aus. Den fraglichen Farbstoff habe ich, wie dies zur Reinigung von Anilinschwarz vorgeschrieben ist — in Anilin gelöst, ihn wieder mit Salzsäure gefällt und wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgekocht. Die bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz bildete ein stark hygroskopisches, blauschwarzes Pulver — ein Chlorhydrat, das einen für gleich zubereitetes Anilinschwarz etwa zutreffenden Chlorgehalt, aber wesentlich geringeren Stickstoffgehalt aufwies.

Das gleichzeitig entstandene Azobenzol liess sich von beigemengtem Trichloranilin nicht ohne weiteres trennen; die Identificirung und Trennung beider Körper gelang aber durch Ueberführung des Azobenzols in Benzidin<sup>1)</sup>.

Analyse des Benzidin-Platindoppelsalzes: Ber. für  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 32.71.

Gef. \* » 32.59.

Das Trichloranilin ist durch Krystallform und Schmelzpunkt nachgewiesen worden.

Auffällig erscheint, dass sämmtliche bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin in erster Linie entstehenden Zwischenproducte, einschliesslich das ausgeschiedene Anilinchlorhydrat, unter dem Einflusse von überschüssigem Chlorstickstoff Trichloranilin liefern.

Auf Grund dieser Wahrnehmung habe ich noch besonders die Einwirkung von Chlorstickstoff auf salzsaures Anilin controllirt. 5 g zerriebenes salzsaures Anilin gaben mit 25 ccm einer 6-procentigen Chlorstickstoff-Lösung nach wenigen Minuten eine ziemlich lebhafte, aber rasch vorübergehende Reaction. Ohne bemerkbare Gasentwicklung oder Farbenreaction war das Anilinsalz in Trichloranilin übergeführt worden. Ich habe dasselbe durch den Schmelzpunkt einer alkoholischen Krystallisation identificirt.

Diese Beobachtung, die den Chlorstickstoff die Rolle eines Chlorüberträgers spielen lässt, veranlasste mich festzustellen, ob sich Anilinchlorhydrat nicht auch durch freies Chlor glatt in Trichloranilin überführen liesse, wobei dem Chlorwasserstoff eine bekannte Schutzwirkung zukäme.

Ich habe zur Entscheidung dieser Frage eine Auflösung von 5 g Anilin in 50 g Benzol mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und in den entstandenen Krystallbrei überschüssiges Chlor eingeleitet. Ueberraschender Weise trat hierbei keine Verflüssigung ein, was doch unter Annahme der Bildung des leicht löslichen Trichloranilins zu

<sup>1)</sup> Uebrigens würde diese Trennung auf Grund der später beobachteten, weiter unten dargelegten, basischen Eigenschaften des Trichloranilins keine Schwierigkeiten bereiten.

erwarten war. Das Product (12 g) war in kaltem Benzol so gut wie unlöslich.

Bei näherem Zusehen stellte sich heraus, dass der in Krystallblättchen abgeschiedene Körper das Trichloranilin-Chlorhydrat bildete. Man erhält dieses in der That beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Benzol-Lösung von gewöhnlichem Trichloranilin. Das in trockenem Zustande sublimirbare Salz ist indessen so unbeständig, dass es die Säure schon beim Erwärmen des vorerwähnten Krystallbreies aushaucht, während auf Zusatz von Wasser oder Alkohol natürlich augenblickliche Zersetzung eintritt. Dem gewöhnlichen Trichloranilin sind demnach, entgegen der üblichen Annahme, noch basische Eigenschaften zuzuschreiben.

Chlorstickstoff und Acetanilid wirken nur mässig und sehr allmählich auf einander ein. Bei öfterem Umschütteln löste sich Acetanilid in überschüssiger, 7.5-proc. Chlorstickstoff-Lösung auf, während sich die Lösung gleichzeitig unter Wärme-Entwicklung zu einem Krystallbrei eindickte. Ich habe den überschüssigen Chlorstickstoff mit Benzol-Antheilen durch einen Luftstrom verdunstet und den Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen Spuren eines in Nadeln erstarrenden Oeles über — wahrscheinlich von einem Anilingehalt des Acetanilids herrührendes Trichloranilin — während sich der Rückstand bis auf einen kleinen Rest in viel kochendem Wasser löste. Die Lösung schied beim Erkalten prismatische Krystalle vom Schmp.  $174^{\circ}$  aus.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8NOCl$ .

Procente: Cl 20.94.

Gef. » » 20.88.

Der Schmelzpunkt von *p*-Chloracetanilid wird von Beilstein und Kurbatoff zu  $172.5^{\circ}$  angegeben.

Dasselbe Product von dem gleichen Schmelzpunkt erhielt ich bei der Einwirkung von Chlorstickstoff-Benzollösung auf festes Acetanilid-Natrium.

Auch auf Carbanilid wirkt Chlorstickstoff in wenig lebhafter Weise ein.

Chlorstickstoff und Methylanilin: Spuren von Chlorstickstoff färben eine Benzol-Lösung von Methylanilin blaugrün, weitere Mengen bilden eine trübe olivengrüne Lösung. In der Folge scheidet sich schon in mässig concentrirter, 5-procentiger Lösung eine blaugrüne Farbbase in Form eines dichten Lackes aus, welcher der weiteren Einwirkung von Chlorstickstoff nur sehr allmählich zugänglich ist. Operirt man in ganz verdünnter, 1—2-proc. Lösung, so erhält man als Endproduct eine gelbrothe Lösung, die neben Salmiak nur wenig dunkle Flocken ausgeschieden hat. Dieselbe hinterlässt beim Ein-

dampfen ein gefärbtes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Man erhält dieses ganz glatt auch in concentrirteren Lösungen und in diesem Falle in wesentlich eleganterem Verlauf, wenn man die Lösung des Methylanilins vor dem Hinzufügen des Chlorstickstoffs mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Die 10-proc. Lösung erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei von Hydrochlorid. Giebt man jetzt 10-proc. Chlorstickstoff-Lösung hinzu, so tritt keinerlei Farben-Wechsel mehr ein, und es scheiden sich reinweisse Salzmassen aus, die aus einem Gemisch von Salmiak mit dem salzsauren Salz der oben erwähnten öligen Base bestehen. Die Reaction ist beendet, wenn man auf 1 Mol. Methylanilin reichlich 1 Mol. Chlorstickstoff eingetragen hat.

Weitere Mengen des letzteren zeigen keine sichtliche Wirkungen. Da sich aber neben dem ausgeschiedenen Salz noch gewisse Mengen des basischen Körpers in Lösung befinden, hat man neuerdings Chlorwasserstoff einzuleiten, wodurch sich die Menge des ausgeschiedenen Körpers noch reichlich vermehrt. Die filtrirte Lösung giebt bei vorsichtigem Verdunsten eine zweite krystallinische Abscheidung, die sich nach gehöriger Reinigung als das später zu beschreibende Einwirkungs-Product von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin zu erkennen gab; da von jenem nur verschwindend kleine Mengen gebildet waren, wird man diese Nebenreaction auf geringe Mengen secundärer Base zurückführen können, die dem käuflichen Methylanilin beigemischt war.

Der basische Körper wird aus der mit Benzol gewaschenen salzsauren Verbindung gewonnen, indem man mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Product zeigt auffallende Ueberkältungs-Erscheinungen; ist es einmal fest, so ist es durch Verimpfen leicht zum Krystallisiren zu bringen. Zur Reinigung habe ich dasselbe in 10-procentiger Salzsäure gelöst, und die filtrirte Lösung nochmals mit Wasserdämpfen destillirt. Das trockne Oel siedet ganz ohne Zersetzung bei  $256^{\circ}$  (uncorr.); Schmelzpunkt  $28.5^{\circ}$ .

Das salzsaure Salz krystallisirt in schief abgestutzten Prismen. Dasselbe kann leicht in grossen Einzelkrystallen gezüchtet werden. Ueber  $100^{\circ}$  erweicht es und bildet bei höherer Temperatur ein glänzendes Sublimat. Das Platindoppelsalz bildet grosse, honiggelbe, derbe Krystalle. Beide Salze zersetzen sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Abscheidung der freien Base, sind aber gegen Alkohol beständig.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8NCl_3$ .

Procente: C 39.91, H 2.85, Cl 50.59, N 6.65.

Gef. » » 39.65, » 2.92, » 50.59, » 6.85.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_8NCl_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 23.38.

Gef. » » 23.50.

Man hat es also mit dem noch unbekanntem Trichlormethylanilin zu thun, das in seinem Verhalten an das von La Coste und Bode-  
wig<sup>1)</sup> beschriebene *m*-Chlormethylanilin erinnert.

Ich habe mich in der Folge überzeugt, dass sich diese Chlorirung des Methylanilins mit genau demselben Erfolg auch durch freies Chlor bewirken lässt. Das Trichlormethylanilin-Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Chlor in das in Benzol suspendirte Methylanilin-Chlorhydrat in einer der berechneten etwa entsprechenden Menge als blendend weisses Krystallpulver ab.

Ich habe die Base in der früher beschriebenen Weise isolirt und mich von ihrer Uebereinstimmung mit dem durch Chlorstickstoff gewonnenen Product überzeugt. Sie zeigte auch jetzt die schon früher beobachteten Ueberkältungs-Erscheinungen.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass es mir durch Oxydation des Trichlormethylanilins gelungen ist, dasselbe in Trichloranilin überzuführen und dass das Product mit dem gewöhnlichen Trichloranilin, Schmelzpunkt 78°, identisch war.

Analyse: Ber. für  $C_6H_4NCl_3$ .

Procente: Cl 54.2.

Gef. » » 53.6.

Die Oxydation gelang am besten unter Anwendung des salzsauren Salzes und Chromsäurelösung. Wendet man grössere Mengen von letzterer an, so bildet sich der Azokörper, beim Operiren in der Wärme die Azoxyverbindung, wohlcharakterisirte Substanzen, von denen die erstere in dicken rubinrothen Prismen, die letztere in fleischfarbigen Nadeln krystallisirt.

Näheres Eingehen auf diese Körper erübrigt sich hier.

Ich erwähnte schon, dass die Einwirkung von Chlorstickstoff auf freies Methylanilin durch das Ausfallen eines Harzes gestört werde, wenigstens in den Fällen, wo man mit einigermaassen concentrirten Lösungen operirt. Der ausfallende Körper ist soviel man sehen kann, das erste Product der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Methylanilin. Es ist die Leuko-Verbindung eines in seinen Salzen blaugrünen Farbstoffes von wenig fassbaren Eigenschaften. Auch die Farbbase ist von öliger Beschaffenheit.

Ich habe mich auf die Darstellung des cyanwasserstoffsäuren Salzes beschränkt. Man erhält es in Form hellgrüner, in der Masse grauschwarzer Flocken durch Auflösen des mehrfach erwähnten Harzes in verdünnter Salzsäure und Oxydiren mit Ferricyankalium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 430.

## Chlorstickstoff und Dimethylanilin.

Ich übergehe den in erster Linie hier auftretenden Farbstoff, sowie die sich in der Folge bildenden Chlorproducte bis auf das bei Anwendung von überschüssigem Chlorstickstoff entstehende Endproduct, wobei ich vorausschicke, dass dasselbe dem Chlorstickstoff eigen ist — sich trotz wiederholten Suchens nicht aus Dimethylanilin und Chlor darstellen liess.

Zum Unterschiede gegen Methylanilin lässt sich Dimethylanilin auch in concentrirter Lösung mit Chlorstickstoff in Wechselwirkung bringen. Glatter verläuft der Process aber auch hier bei Verwendung des salzsauren Salzes, welches sich beim Stehen einer concentrirten Benzollösung als Krystallkuchen ausscheidet.

Will man freies Dimethylanilin verwenden, so muss man sich auch hier auf vorübergehende Ausscheidung eines (flockigen) Farbstoffes gefasst machen. Man trägt so lange von der Chlorstickstofflösung unter Wasserkühlung ein, bis auch beim Stehen der filtrirten Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorstickstoff keine weitere Aufhellung und Salzbildung mehr stattfindet. Man befreit die gewonnene Lösung mittels Wasser von Salmiak und Resten des Farbsalzes. Die filtrirte Benzollösung enthält einen leicht zur Krystallisation zu bringenden, einheitlichen Körper, der indessen keine Temperaturerhöhung verträgt, weshalb das Lösungsmittel im Vacuum abdestillirt werden muss, wenn man es nicht vorzieht, die Flüssigkeit in einer flachen Schale dem Eintrocknen zu überlassen; der Rückstand erstarrt in beiden Fällen in plattenförmigen Krystallen. Zur Reinigung wird der Körper in Petroläther aufgenommen, wobei sich, wenn wesentliche Temperaturerhöhung vermieden worden ist, nur Spuren eines schwarzen Harzes der Auflösung entziehen, im anderen Falle ein zähes Pech zurückbleibt. Die petrolätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine schöne, nach dem Waschen mit Alkohol tadellos weisse Krystallisation, die man zur Noth unter vorsichtigem und möglichst kurzem Erwärmen aus Alkohol umkrystallisiren kann. Die Krystalle schmelzen nicht sonderlich scharf bei  $116^{\circ}$ , zersetzen sich aber schon bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung erfolgt eine glatte Spaltung des Körpers unter Abscheidung von Alkylamin, während die Benzollösung, wie aus dem Gesagten hervorgeht, hierbei verharzt. Unter diesen Umständen musste die Substanz noch weiter gereinigt werden, ehe dieselbe analysenfähig war.

Das Product ist nochmals in kaltem Petroläther gelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol verdünnt und im Vacuum der Selbstverdunstung überlassen worden.

So erhielt ich derbe, halbdurchsichtige Krystallmassen von dem Schmp.  $117^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{11}N_2Cl_{19}$ .

Procente: C 28.76, H 1.09, Cl 67.35, N 2.79.

Gef. » » 28.67, » 1.56, » 67.39, » 2.96.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, wie schon angedeutet, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; er ist in der Kälte indifferent gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Bei seiner trocknen Zersetzung entwickelt er einen Strom von Salzsäure, bei Verwendung einer grösseren, mehrere Gramme überschreitenden Menge kommt es zu einem stürmischen, zur Verharzung führenden Process, den man durch Kühlen mässigt, um zu einer wasserklaren Schmelze zu gelangen. Es werden, wie ich mich durch Titiren der aufgefangenen Salzsäure überzeugt habe, 18 pCt. von der verwendeten Substanz in Form von Chlorwasserstoff abgespalten, was unter Bezugnahme auf das eben gegebene Molekulargewicht des Körpers (1001.5) 5 Mol. Chlorwasserstoff entspricht.

Reducirt man die oben abgeleitete Formel entsprechend, so gelangt man zu  $C_{24}H_6N_2Cl_{14}$  und  $C_{24}H_{20}N_2$ , Tetraphenylhydrazin, als dessen Derivat ich das oben geschilderte bemerkenswerthe Product anzusehen geneigt bin. Ich gedenke in der Folge auf dasselbe zurückzukommen.

Privat-Laboratorium Seiffendorf, Kr. Freystadt.

#### 472. R. Anschütz und J. Drugman: Darstellung von Dicarbonestersäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. November.)

Vor etwas über Jahresfrist veröffentlichte Herr Emil Fischer in Gemeinschaft mit Hrn. A. Speier Beobachtungen<sup>1)</sup> über die Darstellung von Carbonsäureestern mittels verdünnter alkoholischer Lösungen von Mineralsäuren. Sie zeigten, dass z. B. überraschend kleine Mengen von Salzsäure genügen, um in der Wärme eine weitgehende Esterbildung herbeizuführen. In ihrer Abhandlung findet sich folgende Bemerkung: »Ferner haben Anschütz und Pietet den neutralen Weinsäureester durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung dargestellt, aber ihr Verfahren ist umständlicher und nicht ergiebiger als das unsrige.«

Bei der Esterification mittels Alkohols und Salzsäure handelt es sich erstens um die Esterbildung und zweitens um die Herausarbeitung des entstandenen Esters, um die Estergewinnung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3252.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 1175.

Unzweifelhaft kürzt das Verfahren der HHrn. E. Fischer und A. Speier die Esterbildung beträchtlich ab, gegenüber der früher allgemein angewendeten Esterification mit concentrirter alkoholischer Salzsäure, wie sie auch Amé Pictet und ich mit der gewöhnlichen Weinsäure ausführten. Die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Weinsäurelösung wurde von uns 24 Stunden stehen gelassen, und dann nach Abdestilliren von Alkohol und wässriger Salzsäure, von neuem mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt.

Anders liegt es bei der Estergewinnung. E. Fischer und A. Speier destillirten in der Regel nach Beendigung der Esterification den Alkohol zur Hälfte oder zu drei Vierteln ab, verdünnten den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, neutralisirten mit Soda und zogen mit Aether aus. Bei den Oxysäuren, wie Glykolsäure und Weinsäure, wurde die Reactionsflüssigkeit von ihnen durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlensaurem Kalium neutralisirt, die gelösten Kaliumsalze durch Aether gefällt, das Filtrat vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vacuum fractionirt. An Stelle dieser verschiedenen Maassnahmen zur Estergewinnung kann man häufig mit besonderem Vortheil die von Amé Pictet und mir befolgte unmittelbare Destillation des Rohesters unter stark vermindertem Druck treten lassen. Dadurch wird die Estergewinnung wesentlich abgekürzt und darin sahen wir damals den Fortschritt gegenüber der früheren Arbeitsweise.

Im Nachfolgenden berichte ich über einige von Hrn. Julien Drugman und mir mit Dicarbonsäuren angestellten Esterificirungsversuche, bei denen wir die Esterbildung nach E. Fischer und A. Speier mit der Estergewinnung nach Anschütz und Pictet verbanden, in der Absicht, auf diese Weise die neutralen Ester und die sauren Ester, wenn sich letztere unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren lassen sollten, neben einander in einer Operation zu bereiten. Dass dies manchmal gelingt, habe ich bei der Auffindung der Aethoxalsäure<sup>1)</sup> gezeigt, die beträchtlich höher, als der neutrale Oxalsäureäthylester unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt. Dabei musste das Verfahren der Esterbildung nach E. Fischer und A. Speier es bequemer, als das alte Verfahren gestatten, durch Aenderung der Concentration und der Wirkungszeit der verdünnten alkoholischen Salzsäure den Grad der Esterification stark zu beeinflussen. Auch bot die Anwendung verdünnter alkoholischer Salzsäure bei ungesättigten Dicarbonsäuren den Vorzug, dass die Bildung von Chlorwasserstoff-Additionsproducten und ihren Estern vermieden wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2412.

**Itacon- $\alpha$ -alkylestersäuren.** Aus Itaconsäure erhielten wir bei kurz andauerndem Erhitzen mit einhalbprocentiger methyl- oder aethyl-alkoholischer Salzsäure neben den neutralen Estern die früher noch nicht bereiteten sauren Ester, einheitliche Körper mit bestimmten Schmelzpunkten. Wir nennen sie die Itacon- $\alpha$ -alkylestersäuren.

Itacon- $\alpha$ -methylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$  schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 67° und siedet unter 12 mm Druck bei 149°.

Itacon- $\alpha$ -äthylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  schmilzt bei 45° und siedet unter 12 mm Druck bei 153°.

Dieselben Itacon- $\alpha$ -alkylestersäuren entstehen auch durch Addition von Methyl- und Aethyl-Alkohol an Itaconsäureanhydrid, eine Methode, die uns bei Dicarbonsäuren, die kein Anhydrid zu bilden vermögen, wie Fumarsäure und Mesaconsäure nicht zur Verfügung steht.

Die Fumaräthylestersäure erhielt Laubenheimer<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Fumarsäure mit Aethylalkohol auf 120° und Shields<sup>2)</sup> durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters mit alkoholischem Kali. Bequem bereitet man die Fumaräthylestersäure durch kurze Einwirkung einhalbprocentiger Salzsäure auf Fumarsäure und Rectification der Reactionsflüssigkeit unter stark vermindertem Druck.

Fumaräthylestersäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , schmilzt bei 66° und siedet unter 16 mm Druck bei 147°.

**Mesaconalkylestersäuren.** Bei der Mesaconsäure gelang es, die isomeren Alkylestersäuren darzustellen, und zwar entstehen die Mesacon- $\alpha$ -alkylestersäuren durch kurze Behandlung mit einhalbprocentiger Salzsäure in der Hitze, die Mesacon- $\beta$ -alkylestersäuren durch halbseitige Verseifung der neutralen Mesaconsäuredialkylester.

Mesacon- $\alpha$ -methylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$  schmilzt bei 36° und siedet unter 15 mm Druck bei 145°.

Mesacon- $\alpha$ -äthylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  schmilzt bei 42° und siedet unter 15 mm Druck bei 150°.

Mesacon- $\beta$ -methylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  schmilzt bei 61–62°.

Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  schmilzt bei 67–68°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 164, 297.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 59, 738.

Ueber die Begründung der den Itacon- und Mesacon-Alkylestersäuren zuertheilten Constitutionsformeln vgl. die nachfolgende Abhandlung. Die sämtlichen genannten Estersäuren sind analysirt, und es soll versucht werden, sie in die entsprechenden Amin- und Anil-Säuren umzuwandeln.

**473. Richard Anschütz: Ueber eine Gesetzmässigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. November.)

Mit der schrittweisen Einführung von Alkylen in die Carboxyle unsymmetrischer Dicarbonsäuren hat man sich nur bei der Hemipinsäure und der Camphorsäure eingehender beschäftigt. Von beiden Säuren sind je zwei isomere Alkylestersäuren bekannt geworden, die sich unter anderem, wie Brühl<sup>1)</sup> bei der Camphorsäure und Wegscheider<sup>2)</sup> bei der Hemipinsäure bewies, durch ihre verschiedene Beständigkeit gegen Alkalien von einander unterscheiden, indem das mittels Alkoholen und Salzsäure schwerer einführbare Alkyl bei der Verseifung der neutralen Ester mit Alkalien auch schwieriger herausgenommen wird. Wegscheider gelang es, die Constitution der isomeren Alkylestersäuren der Hemipinsäure oder 3,4-Dimethoxyorthophtalsäure experimentell festzustellen und damit zu zeigen, dass das Verhalten der Hemipinsäure gegen Alkohole und Salzsäure unter das von V. Meyer<sup>3)</sup> zuerst ausgesprochene Gesetz der Esterbildung aromatischer Monocarbonsäuren fällt. Die Constitution der isomeren Estersäuren, die sich von der Camphorsäure ableiten, ist dagegen noch nicht bewiesen. In vieler Hinsicht erinnert die Camphorsäure in ihrem Verhalten an die leicht ein Anhydrid bildenden aliphatischen Dicarbonsäuren.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Camphoralkylestersäuren zog daher Brühl in Gemeinschaft mit Braunschweig<sup>4)</sup> die einfachste, unsymmetrische, gesättigte, aliphatische Dicarbonsäure in den Kreis seiner Arbeit, ohne indessen das gesteckte Ziel zu erreichen. Weit günstiger, als bei der Brenzweinsäure oder Methylbernsteinsäure liegen die Verhältnisse bei der Mesaconsäure oder Methylfumarsäure, über deren isomere Methyl- und Aethyl-Estersäuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 1796; **26**, 284; **28**, 1913, 2868.

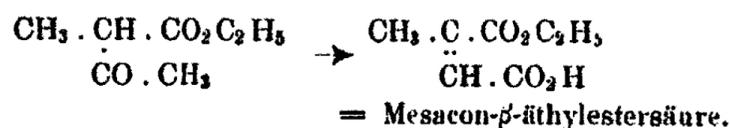
<sup>2)</sup> Monatsh. **16**, 75. Diese Berichte **28**, 1468, 2536.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **27**, 510, 1580, 3146; **28**, 182, 1254.

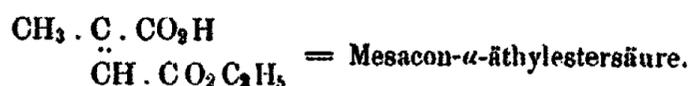
<sup>4)</sup> Diese Berichte **26**, 337.

ich gemeinschaftlich mit Hrn. J. Drugman in der vorhergehenden Abhandlung berichtete. Denn die von der Mesaconsäure sich ableitenden Methyl- und Aethyl-Estersäuren sind nicht nur leicht rein darzustellen, bei gewöhnlicher Temperatur fest und mit bestimmten Schmelzpunkten begabt, sondern auch ihre Constitution lässt sich experimentell beweisen.

Die bei 67—68° schmelzende Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure ist nämlich schon von Ch. Cloëz <sup>1)</sup> aus dem Methylacetessigsäure-äthylester erhalten worden durch Einführung von zwei Bromatomen und anhaltendes Kochen des Dibromsubstitutionsproductes mit Baryumcarbonat und Wasser:



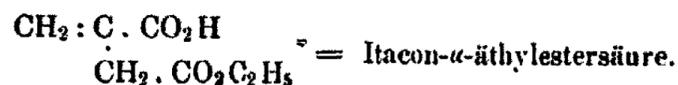
Aus dieser Bildungsweise folgt die Constitution der auch durch halbseitige Verseifung des neutralen Mesaconsäurediäthylesters von J. Drugmann und mir dargestellten Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure. Der leicht mit Alkohol und Salzsäure aus Mesaconsäure entstehenden, leicht mit Alkalien verseifbaren, bei 42° schmelzenden Mesacon- $\alpha$ -äthylestersäure kommt daher die Formel zu:



Aus der Erkenntnis der Constitution der beiden Mesaconäthylestersäuren würde man demnach die folgende Gesetzmässigkeit bei der Esterbildung unsymmetrischer aliphatischer Dicarbonsäuren ableiten können:

Bei der Esterificirung einer unsymmetrischen Dicarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure wird in das mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl leichter ein Alkyl eingeführt, als in das mit einem quaternären Kohlenstoffatom vereinigte Carboxyl.

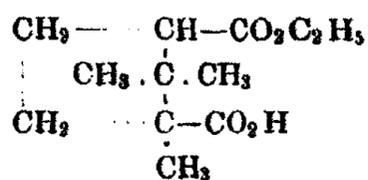
Ueberträgt man die bei der Mesaconsäure gemachten Erfahrungen auf die Itaconsäure, so wäre in den leicht mit Alkohol und Salzsäure entstehenden Itacon- $\alpha$ -alkylestersäuren das Carboxyl mit dem secundären Kohlenstoffatom verbunden:



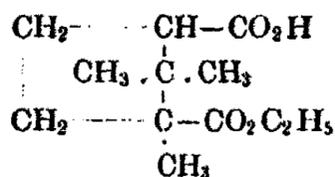
Dehnt man diese Betrachtung auf die Camphorsäure aus, so würde unter Annahme der Bredt'schen Camphorsäureformel der

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 3, 602.

Orthocamphoräthylestersäure oder Camphor- $\alpha$ -äthylestersäure die Formel:



und der Allocamphoräthylestersäure oder Camphor- $\beta$ -äthylestersäure die Formel:



zukommen. Dieselben Formeln für die isomeren Campheräthylestersäuren befürwortete vor Jahresfrist auch schon Bredt<sup>1)</sup> unter Berufung auf Menschutkin's Versuche über die Esterificationsgeschwindigkeit bei Monocarbonsäuren.

Ich habe in dieser und der vorhergehenden Abhandlung die mit Alkoholen und Salzsäure leicht entstehenden Estersäuren unsymmetrischer Dicarbonsäuren als  $\alpha$ -Estersäuren, die isomeren, schwerer durch Alkalien verseifbaren Estersäuren als  $\beta$ -Estersäuren bezeichnet. Die von Brühl eingeführte Bezeichnung Orthoestersäuren für die leicht entstehenden, sauren Camphorsäureester halte ich nicht für empfehlenswerth, weil man »Ortho« in Verbindung mit Ester in den Ausdrücken Orthoameisensäureester, Orthokohlensäureester, Halborthooxalsäureester bereits in einer anderen, ganz bestimmten Bedeutung braucht.

Es wird sich auch bei den Estersäuren der Itaconsäure und der Camphorsäure, sowie einiger anderer, unsymmetrischer Dicarbonsäuren zunächst darum handeln die Constitution experimentell ebenso scharf zu beweisen, wie es bei den Mesaconalkylestersäuren gelungen ist. Erst dann wird die oben aufgestellte Gesetzmässigkeit so sicher begründet sein, dass man sie zu Constitutionsschlüssen verwerthen darf.

Bonn, October 1897.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung (1896) 20, 843.

**474. Otto N. Witt und Jens Dedichen:  
Studien über das Anilinazo- $\alpha$ -Naphthol.**

(Eingegangen am 8. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Das Anilinazo- $\alpha$ -naphthol und andere, durch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf  $\alpha$ -Naphthol entstehende Azofarbstoffe werden mit Unrecht als die genauen Analoga des Oxyazobenzols und seiner Verwandten angesehen. Wenn man sich mit diesen schönen Verbindungen etwas eingehender beschäftigt, so erkennt man bald, dass sie in mannichfacher Beziehung ein höchst eigenartiges Verhalten zur Schau tragen, für welches die ihnen auf Grund unserer bisherigen Anschauungen zugeschriebene, dem Oxyazobenzol vollkommen analoge Constitution keine genügende Erklärung bietet. Allerdings wird man, wenn man das vom Phenol in so vielen Dingen abweichende Verhalten des  $\alpha$ -Naphthols berücksichtigt, von vornherein auch bei den von ihm sich ableitenden Azofarbstoffen auf mannichfache Abweichungen gefasst sein, aber die Eigenart der Azofarbstoffe des Alphanaphthols ist doch eine solche, dass man sich immer und immer wieder die Frage vorlegen muss, ob den beobachteten Verschiedenheiten nicht noch tiefere Ursachen zu Grunde liegen, als der blosse Ersatz eines Benzolkerns durch einen Naphthalinkern.

Solche Erwägungen waren es, welche den Einen von uns schon vor mehreren Jahren veranlassten, das Anilinazo- $\alpha$ -naphthol und seine Verwandten zum Gegenstande besonders eingehender Untersuchungen zu machen. Dabei wurde zunächst die eigenartige Umlagerung beobachtet<sup>1)</sup>, welche bei der Reduction der Aether dieser Farbstoffe sich einstellt. Obwohl nun gleichzeitig sowohl von P. Jacobson<sup>2)</sup>, wie von Ernst Täuber<sup>3)</sup> ähnliche Umlagerungen auch in der Benzolreihe beobachtet und beschrieben wurden, so ergaben sich doch auch schon im Verlaufe der erwähnten Untersuchungen wiederum neue Besonderheiten der Azofarbstoffe des Alphanaphthols. Als eine solche muss z. B. der 'ausserordentliche Widerstand bezeichnet werden, welchen diese Körper den gewöhnlichen Alkylierungsmethoden für Phenole entgegen setzen. In der That lässt sich das Anilin-azo-alpha-naphthol durch Erhitzen mit Alkylhaloïden und Alkali nur mit sehr schlechten Ausbeuten alkyliren, und bei seinen höheren Homologen gelingt die Alkylierung auf diesem Wege überhaupt nicht mehr. Das Studium der an den Aethern dieser Farbstoffe beobachteten Umlagerungserscheinungen konnte nur erfolgen, nachdem eine neue Alkylierungsmethode für dieselben gefunden worden war, welche beim Oxy-

<sup>1)</sup> Otto N. Witt und Christoph Schmidt, diese Berichte 25, 1013.

<sup>2)</sup> P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte 25, 992.

<sup>3)</sup> Ernst Täuber, diese Berichte 23, 1019.

azobenzol und seinen Verwandten nicht zum Ziele führt. Diese, im weiteren Verlaufe der Untersuchungen mitgetheilte <sup>1)</sup> Methode besteht in der Erhitzung des Farbstoffes mit Chlorzink und einer Lösung von Salzsäuregas in dem Alkohol, dessen Aether man zu erhalten wünscht; sie ist also analog den für die Esterificirung von Alkoholen üblichen Methoden, welche im Allgemeinen bei Phenolen versagen. Da indessen auch das Alphanaphtol selbst in dieser Hinsicht eine Ausnahme bildet — sein Methyläther lässt sich z. B. sehr leicht durch Erhitzen von Alphanaphtol mit Methylalkohol und Schwefelsäure darstellen —, so lässt sich die Eigenart der Farbstoffe immerhin auf die Eigenart des in ihnen enthaltenen Phenols zurückführen.

Dagegen kann eine andere auffallende Eigenschaft dieser Farbstoffe nicht mehr durch ein entsprechendes Verhalten des Naphtols erklärt werden. Es ist dies ihr ausgesprochen basischer Charakter. Diese Farbstoffe gleichen in ihrem Verhalten vollständig den Amidosäuren, sie verbinden sich fast ebenso willig mit starken Säuren, wie mit Metalloxyden. Das Anilin-azo-Alphanaphtol löst sich mit prächtiger Orangefarbe in Kalilauge. Es wird weiter unten gezeigt werden, dass dabei ein wohl definirtes Salz entsteht. Versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so wird sie tiefrothviolett und scheidet schimmernde graublau Krystalle ab, welche nicht etwa den freien Farbstoff, sondern sein salzsaures Salz darstellen. Der freie Farbstoff kann nur durch Fällung mit Essigsäure erhalten werden, bildet dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Bronceglanz und löst sich nicht mit violetter, sondern mit orangerother Farbe. Die Aether des Farbstoffes sind ausgesprochene Basen, welche mit Säuren rothviolette Salze bilden.

Von einem solchen Verhalten findet sich keine Spur bei dem nach unseren heutigen Anschauungen analog constituirten Oxyazobenzol. Dasselbe ist ein typisches Phenol; seine Aether sind nahezu neutrale Körper, welche in ihrem Verhalten an das Azobenzol erinnern.

Beim Anilin-azo-Betanaphtol sind die stark herabgesetzten (nicht völlig verschwundenen, wie mitunter angenommen wird) phenolischen Eigenschaften die Veranlassung zu eingehenden theoretischen Speculationen geworden, welche dazu geführt haben, dass dem genannten Farbstoff und seinen Verwandten vielfach eine Constitution zugeschrieben wird, welche von der der normalen Azofarbstoffe abweicht. Berücksichtigt man, dass auch das Anilin-azo-Betanaphtol befähigt ist, sich mit Salzsäure zu einem wohldefinirten, in Lösung fuchsinrothen, im festen Zustande metallglänzenden Salz zu vereinigen, so erkennt man eine ziemlich ausgesprochene Aehnlichkeit mit dem Alpha-

<sup>1)</sup> Otto N. Witt und Hans von Helmholt, diese Berichte 27, 2352.

Isomeren, welchem bis jetzt ganz unbestritten eine dem grundverschiedenen Oxyazobenzol analoge Constitution zugeschrieben worden ist.

Im Nachfolgenden sollen die Ergebnisse geschildert werden, welche bei der Weiterführung des eingehenderen Studiums des Anilin-azo-Alphanaphtols gewonnen wurden.

#### Darstellung des Anilin-azo-Alphanaphtols.

Die erwähnte Eigenart dieses Farbstoffes zeigt sich schon bei der Zubereitung desselben, für welche sich die gewöhnlichen typischen Methoden der Herstellung von Azofarbstoffen nur schlecht eignen. Lässt man nämlich die Lösung eines Diazobenzolsalzes auf eine wässrige alkalische Lösung von Naphtol einwirken, so entstehen ganz regelmässig neben dem gesuchten Azokörper auch noch wechselnde Mengen von Disazoverbindung, deren nachträgliche vollständige Abseheidung nur äusserst schwierig gelingt. Dagegen wird die Bildung dieses Nebenproductes vollständig vermieden, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Da der Farbstoff selbst eine Base ist, so wird die bei der Kuppelung auftretende freie Säure von ihm gebunden, ohne dass man zu diesem Zwecke irgend ein besonderes Reagenz, wie Natriumacetat oder Soda, hinzuzufügen brauchte.

Arbeitet man mit dem gewöhnlichen technischen Alphanaphtol, so wird man bedenken müssen, dass dasselbe stets geringe Mengen (gewöhnlich etwa 5 pCt.) Betanaphtol enthält. Da dieses in saurer Lösung mit Diazoverbindungen weit schwieriger reagiert, als die Alphaverbindung, so kann man durch Verwendung eines passenden Ueberschusses an Naphtol es erreichen, dass fast nur die Alphaverbindung angegriffen wird, während das vorhandene Betanaphtol unverändert in der alkoholischen Lösung verbleibt.

Die nachstehende Vorschrift hat sich vorzüglich bewährt: 93 g Anilin werden in einem Gemisch aus 200 ccm reiner rauchender Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst. Die von aussen mit Eis gekühlte Lösung wird durch Zufließenlassen der theoretischen Menge Nitrit in möglichst concentrirter wässriger Lösung diazotirt. Die erhaltene Lösung von Diazobenzolchlorid lässt man nunmehr in die vorher bereitete, abgekühlte Lösung von 155 g Alphanaphtol in 2000 ccm Alkohol einfliessen. Das Gemisch wird 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei sich die Flüssigkeit mit schimmernden, blauschwarzen Krystallen erfüllt, welche abgesogen und mit Alkohol vollständig ausgewaschen werden. Der gewonnene Körper ist das salzsaure Salz des Anilin-azo-Alphanaphtols. Die Ausbeuten kommen der von der Theorie geforderten sehr nahe.

Die vereinigten Mutterlaugen vieler solcher Operationen sind von uns eingehend untersucht worden, namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob in ihnen etwa ein gleichzeitig gebildeter, isomerer Farbstoff, namentlich aber das Anilin-ortho-azo-Alphanaphtol, das Beta-Naphtochinonhydrazid von Zincke<sup>1)</sup>, enthalten sei. Wir glaubten um so eher diesen Körper, wenn auch nur geringe Mengen desselben, in diesen Laugen erwarten zu dürfen, als Bamberger<sup>2)</sup> neuerdings bei der Einwirkung von Nitrodiazobenzolnitrat auf Alphanaphtol stets die gleichzeitige Bildung zweier Isomerer, wenn auch in sehr wechselnden Mengen, beobachten konnte. Es ist uns aber niemals gelungen, selbst die geringsten Mengen der Orthoverbindung zu finden. Ausser dem von vornherein zu erwartenden Betanaphtol und geringen Mengen Anilin-azo-Betanaphtol haben wir aus diesen Mutterlaugen nichts abscheiden können.

Der nach vorstehend beschriebenem Verfahren gewonnene Farbstoff ist rein und einheitlich. Um den freien Azokörper aus seinem salzsauren Salz zu isoliren und gleichzeitig krystallisirt zu erhalten, haben wir das salzsaure Salz unter Zusatz von Kaliumacetat in siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt der Farbstoff in prächtigen rothbraunen Krystallen mit grünem Flächenglanz. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 206°.

Bei derartigen Krystallisationen aus Eisessig findet man, so oft man dieselben auch wiederholen mag, auf dem benutzten Filter stets eine geringe Menge einer gut krystallisirten, in Eisessig ganz unlöslichen Substanz von tiefrother Farbe, welche wir anfänglich für eine Verunreinigung des Farbstoffes gehalten haben, bis wir uns schliesslich davon überzeugten, dass diese Substanz erst beim Kochen des Farbstoffes mit Eisessig entsteht. Wir werden auf diesen Körper weiter unten zurückkommen.

Da die Krystallisation des Anilin-azo-Alphanaphtols aus Eisessig keineswegs bequem und ausserdem noch mit partieller Zersetzung verbunden ist, so haben wir nach einem anderen Verfahren gesucht, welches uns eine Sicherheit dafür geben konnte, dass der erhaltene Körper von allen Verunreinigungen befreit würde. Wir haben ein solches gefunden in der Herstellung des krystallisirten Kaliumsalzes.

Rührt man das getrocknete Product mit concentrirter Kalilauge an, so löst es sich augenblicklich zu einer dicken, tiefrothen Flüssigkeit. Dieselbe beginnt nach kurzer Zeit zu krystallisiren und scheidet grosse, braunrothe, schwach metallglänzende Krystalle ab, welche, mit etwas Wasser ab gespült, gepresst und getrocknet, vollkommen haltbar

<sup>1)</sup> Zincke und Bindewald, diese Berichte 17 (1884), 3030.

<sup>2)</sup> Eug. Bamberger, diese Berichte 28 (1895), 848.

und in Wasser sehr leicht mit leuchtend orangerother Farbe löslich sind, unlöslich dagegen in verdünnter Kalilauge.

Eine Kaliumbestimmung zeigte, dass hier ein vollkommen normales Salz gebildet war:

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{11}N_2OK$ .

Procente: K 13.63.

Gef. » » 13.20.

Dieses Salz ist namentlich in Folge seiner leichten Löslichkeit in Wasser ein bequemes Ausgangsmaterial für weitere Versuche.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass bei der Krystallisation des freien Anilin-azo-Alphanaphtols aus Eisessig stets sehr geringe Mengen eines in dem genannten Lösungsmittel völlig unlöslichen, sehr gut krystallisirten, tiefrothen Körpers erhalten werden. Derselbe Körper wurde in reichlicherer Menge beobachtet, als der Azokörper in eisessigsaurer Lösung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin erwärmt wurde. Uebergiesst man 12.5 g des Farbstoffes und 9.5 g der Nitrosoverbindung (gleiche Moleküle) mit 100 ccm Eisessig und erwärmt über freier Flamme, so stellt sich bei etwa  $105^\circ$  eine äusserst heftige Reaction ein, wobei sich gleichzeitig die braune Flüssigkeit mit schimmernden Krystallen erfüllt. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und mit siedendem Alkohol so lange ausgewaschen, bis derselbe vollkommen farblos abläuft. Die Ausbeute beträgt 4 g und konnte weder durch Abänderung der Verhältnisse noch durch Zusatz von Chlorzink gesteigert werden. Offenbar fällt ein grosser Theil des Farbstoffes anderweitigen Zersetzungen anheim.

Der Eine von uns hat früher gezeigt<sup>1)</sup>, dass das Nitrosodimethylanilin unter Umständen als sehr energisches Oxydationsmittel zu wirken vermag. Es lag nahe, anzunehmen, dass auch hier seine Wirkung eine derartige sei. Dies veranlasste uns, die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf das Anilin-azo-Alphanaphtol zu untersuchen. Es zeigte sich, dass unsere Vermuthung richtig gewesen war.

Giesst man die wässrige Lösung des oben beschriebenen Kaliumsalzes in eine ziemlich stark angesäuerte Lösung von Kaliumbichromat oder besser Eisenchlorid, so wird eine Fällung von scheinbar unverändertem Farbstoff erhalten. Untersucht man dieselbe aber nach dem Filtriren und gründlichen Auswaschen, so zeigt es sich, dass nunmehr recht erhebliche Mengen des neuen unlöslichen Körpers in dem Product enthalten sind. Erhitzt man den Niederschlag mit der überstehenden oxydirenden Flüssigkeit, so zeigt sich eine weitere Vermehrung des neuen Productes. Wir sind schliesslich zu einem Verfahren gelangt, welches gestattet, den ursprünglichen Farbstoff fast vollständig in sein Oxydationsproduct überzuführen.

<sup>1)</sup> Otto N. Witt, diese Berichte 20 1539; 21 (1888), 726.

110 g des oben beschriebenen Kaliumsalzes werden in 1000 ccm heissen Wassers gelöst. Die filtrirte, mit 1000 ccm Alkohol versetzte Lösung wird allmählich und unter fortwährendem Rühren eingetragen in eine Lösung von 250 g festem, käuflichem Eisenchlorid in 500 ccm Wasser, 250 ccm conc. Salzsäure und 1500 ccm Alkohol.

Es bildet sich sofort ein braunrother Niederschlag. Zur Beendigung der Reaction wird das Gemisch während 12 Stunden unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe des Niederschlages verändert sich in dem Maasse, wie der noch unveränderte Farbstoff verschwindet und geht schliesslich in ein sattes Granatroth über. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Er wird dann noch mit Wasser und endlich mit Alkohol ausgekocht und repräsentirt nun das neue Product in einem für die nachfolgende vollständige Reinigung geeigneten, hochprocentigen Zustande.

In diesem Zustande eignet sich der Körper für manche mit ihm vorzunehmenden Umsetzungen, dagegen ist die Gewinnung analysenreiner Substanz mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Sehr kleine Mengen lassen sich aus siedendem Phenol oder Kresol umkrystallisiren, etwas grössere Proben aber werden dabei zersetzt, weil der Körper andauernde Erhitzung auf die in Betracht kommenden Temperaturen nicht verträgt. Eine sehr erhebliche, wenn auch noch nicht vollkommene Reinigung wird auf folgendem Wege erreicht:

Das Rohproduct wird in alkoholischem Kali gelöst, wobei eine prachtvoll carminrothe Lösung erhalten wird. Die mit Alkohol stark verdünnte, filtrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und alsdann langsam ein Gemisch aus Alkohol und Essigsäure zugeträufelt. Die Farbe der Lösung schlägt in Orange um und bei weiterem Zusatz von Essigsäure erfüllt sich die Flüssigkeit mit kleinen granatrothen Krystallen, welche abfiltrirt und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden. Das Verfahren wird mehrmals wiederholt, bis die ablaufende Mutterlauge nahezu farblos ist.

Auch das so behandelte Product ist noch nicht vollkommen frei von Beimengungen, wie sich aus den beiden Analysen erhaltenen unscharfen Zahlen ergab. Dagegen gelangt man auf einem Umwege zu einem Präparat von tadelloser Reinheit. Man führt das Product in sein Acetylderivat über, was durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid leicht gelingt. Die Anfangs braunrothe Lösung wird bei längerem Erhitzen heller und scheidet dann nach dem Erkalten das Acetylderivat in Form eines orangegelben Krystallbreies ab. Den erhaltenen Krystallen wird durch Auskochen mit wenig Toluol die Hauptmenge der Verunreinigungen entzogen, das Ungelöste lässt sich aus mehr siedendem Toluol sehr schön krystallisirt erhalten.

Durch anderthalbstündiges Kochen dieses Acetylderivates mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler wird dasselbe verseift. Aus der erhaltenen tiefcarminrothen Flüssigkeit fällt Essigsäure in der oben angegebenen Weise ein reines Product. Für die Analyse wurde dasselbe noch einigemal in der beschriebenen Weise umgelöst.

So zubereitet, bildet die Substanz ein tiefrubinrothes Krystallmehl. Die Analyse zeigte unzweideutig, dass der neue Farbstoff aus dem Anilin-azo- $\alpha$ -naphthol in der Weise entstanden war, dass zwei Moleküle des letzteren unter Austritt zweier Wasserstoffatome sich vereinigt hatten.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{22}N_4O_2$ .

Procente: C 77.73, H 4.43, N 11.33.

Gef. » » 77.88, » 4.77, » 11.18.

Der Farbstoff ist in den allermeisten gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Er schmilzt unter Zersetzung bei  $245 - 246^\circ$ . In kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violetter Farbe. Er hat keine basischen Eigenschaften mehr, wie seine Muttersubstanz. Dagegen erweist er sich als zweibasisches Phenol. Wässrige Alkalien sind ohne erhebliche Wirkung, dagegen löst er sich in alkoholischen Alkalilösungen, wenn diese im Ueberschuss vorhanden sind, mit prachtvoll carminrother Farbe; fehlt es aber an Alkali, so ist die Lösung schön orange. Dieses Verhalten deutet offenbar auf die Existenz zweier Reihen von Salzen.

Das in der oben geschilderten Weise bereitete Acetylderivat bildet bei raschem Erkalten seiner Toluollösung einen orangerrothen Krystallföhlz, bei langsamem Erkalten werden schöne, dichroitische, mit gelben und rothen Flächen ausgestattete, atlasglänzende Nadeln erhalten, welche ganz scharf bei  $264 - 265^\circ$  schmelzen. Die Analyse erweist diesen Körper als Diacetylderivat des vorigen:

Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{26}N_4O_4$ .

Procente: C 74.74, H 4.50, N 9.69.

Gef. » » 74.66, » 4.89, » 9.63.

Das einfache Verhältniss, in welchem der neue rothe Farbstoff zu seiner Muttersubstanz steht, ebenso wie sein ganzes Verhalten rechtfertigt die Annahme, dass bei seiner Bildung die vorhandenen Azogruppen in keiner Weise verändert worden sind, dass das neue Product vielmehr ein echter Azofarbstoff ist, entstanden dadurch, dass Kohlenwasserstoffkerne des Anilin-azo- $\alpha$ -naphthols in diphenylartige Bindung mit einander traten. Dabei wird man in erster Linie an die beiden Benzolkerne denken, nicht nur, weil die freien Parapunkte derselben sie zu solcher Condensation geeignet erscheinen lassen, sondern namentlich auch, weil in neuerer Zeit die Badische

Anilin- und Soda-Fabrik in einer Anzahl von Patenten <sup>1)</sup> den Nachweis erbracht hat, dass bei der Oxydation einfacher Azofarbstoffe mit Mangansuperoxyd in stark schwefelsaurer Lösung die Condensation in dem angedeuteten Sinne unter Bildung von Tetrazofarbstoffen der Diphenylreihe verläuft.

Ob auch im vorliegenden Falle die Reaction in der gleichen Weise verlaufen war, liess sich experimentell sehr leicht prüfen, einerseits durch einen Vergleich des neuen Productes mit dem aus Tetrazodiphenyl und  $\alpha$ -Naphtol entstehenden Farbstoff, andererseits durch das Studium der bei der Reduction unseres neuen Farbstoffes auftretenden Producte.

Der erste dieser beiden Wege führte zu einem vollkommen negativen Resultat. Der zum Vergleich aus Benzidin und  $\alpha$ -Naphtol hergestellte Tetrazofarbstoff ist ein ziemlich leichtlösliches Product, welches nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem unsrigen aufweist.

Dieses Resultat wurde bestätigt durch das Ergebniss der mit unserem Farbstoff angestellten Reductionsversuche. Wir konnten unter den erhaltenen Producten keine Spur von Benzidin auffinden, wohl aber Anilin als Beweis dafür, dass die Phenylgruppen der Muttersubstanz bei dem Oxydationsprocess intact geblieben waren. Was aber neben dem Anilin entsteht, blieb uns zunächst verborgen, bis wir schliesslich erkannten, dass eine Isolirung des zweiten Reductionsproductes nur dann gelingt, wenn man zu dem Versuch eine vollkommen reine Substanz verwendet, wie sie durch die Spaltung der vorher dargestellten Acetylverbindung erhalten wird.

Mischt man 25 g eines solchen reinen Präparates mit 60 g Zinnchlorür und 85 cem reiner rauchender Salzsäure und erhitzt andauernd auf dem Wasserbade, so bildet sich ein weisslich-grauer Brei. Versetzt man diesen vorsichtig mit heissem Wasser, so entsteht eine klare Lösung, welche von einigen dunklen Flocken abfiltrirt wird. Wird nun wieder ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure hinzugefügt, so scheidet sich das neugebildete Chlorhydrat in weissen, etwas röthlich gefärbten Krystallen aus.

Dieser Körper ist äusserst zersetzlich und lässt sich daher kaum in einen für die Analyse geeigneten Zustand bringen. Mit wenig Salzsäure abgespült und im Vacuum getrocknet, erweist er sich als zinnhaltig. Eine Zinnbestimmung, auf welche wir indessen wenig Werth legen, ergab einen Zinngehalt, wie er von einer Verbindung aus 2 Mol. Di-*p*-amidonaphtolchlorhydrat mit 1 Mol. Zinnchlorid und 6 Mol. Wasser erfordert werden würde:

<sup>1)</sup> Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh., D. R. P. No. 84893, 87976, 88595, 88596 und 88597.

Analyse: Ber. Procente: Sn 10.30.  
Gef. » » 10.09.

Durch mehrmaliges Umlösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure (wobei nur durch überaus rasches Arbeiten einer Zerstörung der Substanz durch Oxydation vorgebeugt werden kann) scheint eine Spaltung einzutreten. Ein neues Salz scheidet sich aus, welches einen anderen Habitus besitzt und zinnfrei ist. Sein Chlorgehalt entspricht einem Di-*p*-amidonaphtol-Chlorhydrat mit 3 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.30.  
Gef. » » 15.57.

Zu ganz unzweideutigen Resultaten führt die Oxydation des Chlorhydrates. Dieselbe kann auf verschiedene Weise erfolgen, am glattesten verläuft sie beim Uebergiessen des festen Chlorhydrates mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4. Das Salz löst sich auf und die Flüssigkeit erfüllt sich mit weisslich-gelben Krystallen eines neuen Körpers. Derselbe lässt sich aus verschiedenen Lösungsmitteln, von welchen Eisessig, Xylol und Pyridin angeführt seien, umkrystallisiren, neigt aber dazu, bei häufiger Wiederholung der Rekrystallisation eine grünliche oder bräunliche Färbung anzunehmen. Schon durch dieses Verhalten, sowie durch seinen ganz schwachen Juglongeruch giebt sich der neue Körper als Chinon zu erkennen, wie man es ja auch als Oxydationsproduct eines Amidophenols erwarten durfte.

In seiner äusseren Erscheinung gleicht der Körper dem  $\alpha$ -Naphtochinon, dessen Flüchtigkeit ihm jedoch fehlt. Er besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt bei 270° sich zu zersetzen. Bei 280° ist er vollständig in einen schwarzen Theer verwandelt. Auch bei längerem Aufbewahren färbt er sich allmählich etwas dunkler.

Bei der Analyse erweist sich der Körper unzweifelhaft als Dinaphtochinon.

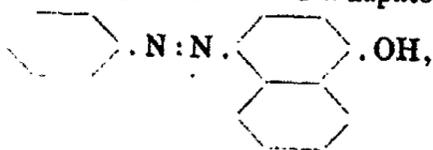
Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{10}O_4$ .

Procente: C 76.43, H 3.18.

Gef. » » 76.27, 76.43, » 3.37, 3.44.

Bei der Destillation dieses Chinons mit Zinkstaub wurden geringe Mengen eines Sublimates erhalten, aus welchem wir einen farblosen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 186° isoliren konnten. Derselbe ist offenbar nichts Anderes, als das von Watson Smith entdeckte Iso- oder  $\beta$ -Dinaphtyl.

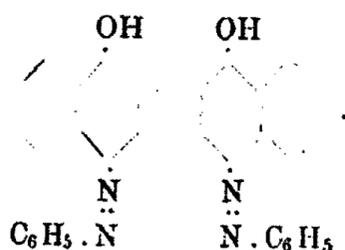
Ueber die Constitution der oben beschriebenen Körper kann ein Zweifel nicht obwalten. Das Anilin-azo- $\alpha$ -naphtol,



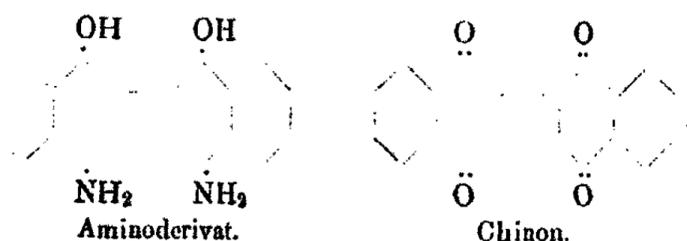
liefert bei der Reduction Paramidonaphthol, welches glatt in  $\alpha$ -Naphtochinon übergeht:



Der aus 2 Molekülen des ursprünglichen Farbstoffes, unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen, condensirte neue Farbstoff muss eine Dinaphtylbindung enthalten, im Uebrigen aber der Muttersubstanz analog constituirt sein, es kommt ihm also die nachfolgende Constitutionsformel zu:



Für das aus diesem Farbstoff bei der Reduction neben Anilin entstehende Aminophenol und das aus diesem durch Oxydation erhaltene Chinon ergeben sich dann die folgenden Constitutionsformeln:



Es erscheinen also diese beiden Verbindungen sowie der Farbstoff, aus welchem sie entstanden sind, als Abkömmlinge des noch unbekanntes Dinaphtyls, welches sich von dem von Watson Smith entdeckten  $\beta$ - oder Iso-Dinaphtyl ableitet, während die bisher bekannt gewordenen Dinaphtole insgesamt Derivate des  $\alpha$ -Dinaphtyls sind.

Dieser Schluss wird bestätigt durch das Ergebniss der Zinkstaubdestillation des Chinons.

Bekanntlich ist im Jahre 1876<sup>1)</sup> unter dem Namen »Tropäolin 000 No. 1« als einer der ersten Azofarbstoffe ein Körper in die Industrie

<sup>1)</sup> O. N. Witt, on colouring-matters derived from diazocompounds, Journ. of the Chemical Society 1879, p. 184.

eingeführt worden, welcher nichts anderes ist als die Sulfosäure des Anilinazo- $\alpha$ -naphthols, deren Darstellung ganz ebenso wie die des nicht sulfürten Azokörpers in saurer, alkoholischer Lösung erfolgen muss, wenn die gleichzeitige Bildung von Disazoprodukten vermieden werden soll. Dieser Umstand hat dazu geführt, dass der Farbstoff von seinem nicht minder glänzenden Isomeren, dem  $\beta$ -Naphtholorange, dessen Zubereitung in wässriger alkalischer Lösung gelingt, allmählich fast ganz verdrängt worden ist.

Im reinen Zustande und in Form seines sauren Natriumsalzes bildet das Tropäolin 000 schöne, metallgrün glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Wir haben uns davon überzeugt, dass auch dieser Körper bei der Behandlung mit Eisenchlorid leicht in das entsprechende Dinaphtylderivat übergeht, einen wasserlöslichen, orangerothen Farbstoff, welcher irgend welche Besonderheiten nicht darbietet und dessen näheres Studium daher nicht unternommen wurde.

Dagegen gelingt es absolut nicht, das Oxyazobenzol in ein analoges Diphenylderivat umzuwandeln, wenn man die alkoholische Lösung desselben auch noch so lange mit Eisenchlorid erwärmt. Bei der Verarbeitung des Reaktionsgemisches wurde stets unverändertes Oxyazobenzol zurückerhalten. Es ist dies um so auffälliger, als das Oxyazobenzol zwei freie Punkte neben der Hydroxylgruppe besitzt, wo die Condensation stattfinden könnte.

#### Zersetzung des neuen Farbstoffes durch Schwefelsäure.

Es ist bereits mitgetheilt worden, dass der neue Farbstoff sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst. Wird diese Lösung erwärmt, so wird sie merklich blauer, und die so erhaltene blaue Nuance bleibt auch nach dem Erkalten der Lösung erhalten. Wir haben geglaubt, dem Grunde dieser Erscheinung nachforschen zu sollen und dabei Folgendes beobachtet:

Erwärmt man die schwefelsaure Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Nuance stationär geworden ist und eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge sich nicht mehr carminroth färbt, so erhält man beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser eine reichliche dunkelbraune Fällung, welche abfiltrirt und durch Auswaschen von aller Schwefelsäure befreit wird. Der Niederschlag wird nun mit Natronlauge erwärmt, wobei er an diese noch etwas Schwefelsäure abgibt und schön orangegelb wird. Nach dem abermaligen Auswaschen und Trocknen wird der Körper zweckmässig in heissem Phenol gelöst und durch Zusatz von Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, wieder

ausgefällt. Der grösste Theil der vorhandenen Verunreinigungen verbleibt in der Mutterlauge.

Es gelingt leicht, den neuen Körper durch Krystallisation aus siedendem Xylol vollkommen rein und in der Form schöner, glänzend orangeroth gefärbter Krystalle zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass die neue Substanz aus dem zu ihrer Herstellung angewandten Farbstoff durch Verlust eines Wassermoleküls entstanden war.

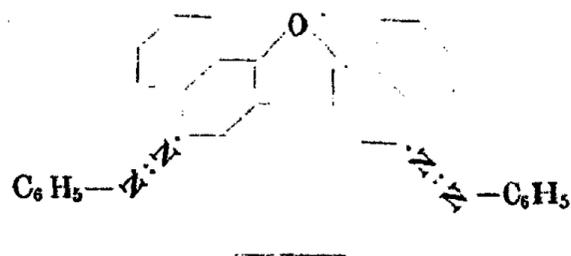
Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{20}N_4O$ .

Procente: C 80.67, H 4.20, N 11.76.

Gef. » » 80.41, » 4.66, » 12.17.

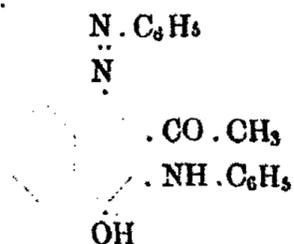
Die Substanz schmilzt unter beginnender Zersetzung bei  $290-291^{\circ}$ . Sie löst sich weder in verdünnten Alkalien, noch in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, welcher sie eine prachtvoll blaue Färbung ertheilt. Sie lässt sich reduciren und liefert dabei ein weisses, krystallisirbares Chlorhydrat einer neuen Verbindung, deren nähere Untersuchung vorbehalten bleibt.

Das geschilderte Verhalten ist das eines Azokohlenwasserstoffes. Ein Körper von derartigen Eigenschaften kann aus dem zu seiner Herstellung benutzten Azokörper nur auf eine Weise entstehen: durch Anhydrisirung der Hydroxylgruppen. Daraus ergibt sich ungezwungen sogleich auch die Constitution des neuen Körpers, derselbe ist ein Disanilindisazodinaphtylenoxyd:

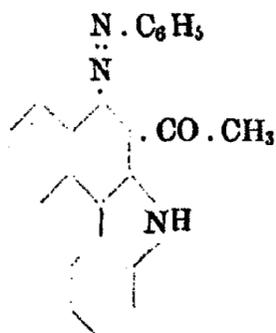


Die vorstehende Untersuchung war bereits längere Zeit abgeschlossen, als uns die Abhandlung der HHrn. Otto Fischer und Ed. Hepp: »Zur Kenntniss der Indulinbildung«, im Jahrgang 1892 der Berichte, S. 2731, zufällig in die Hände fiel. Unter dem genannten Titel, welcher irgend welche Beziehungen zu dem von uns studirten Gegenstande nicht vermuthen lässt, theilen die Autoren ihre Beobachtungen über die allmähliche Zersetzung des Anilinazo- $\alpha$ -naphthols bei andauerndem Kochen seiner eisessigsäuren Lösung mit. Auch sie haben, wie wir, die Bildung geringer Mengen des von uns beschriebenen, schwerlöslichen Azokörpers beobachtet und sie haben denselben auch etwas eingehender untersucht. Sie haben ihn aber offenbar in ganz unreinem Zustande in den Händen gehabt und ihm

auf Grund einer Analyse, welche mit den von uns erhaltenen Zahlen nicht übereinstimmt, die Constitution



zugeschrieben. Beim Kochen des Körpers mit Alkohol und Schwefelsäure haben sie ein Product erhalten, welches seiner Beschreibung nach offenbar identisch ist mit dem oben beschriebenen Azoderivat des Dinaphtylenoxyds. Die mitgetheilten analytischen Daten stimmen annähernd mit den unserigen, aber die auf Grund derselben gegebene, aus der unrichtigen Formel der Muttersubstanz abgeleitete Constitutionsformel



kann nicht mehr als zulässig erachtet werden, nachdem wir in der vorstehend geschilderten Untersuchung den Beweis dafür erbracht haben, dass beide Substanzen als Abkömmlinge des Isodinaphtyls aufgefasst werden müssen.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind im Gange, deren Ergebnisse der Gesellschaft mitzuthellen wir uns vorbehalten.

Charlottenburg, November 1897. Technische Hochschule.

475. Eduard Buchner und Rudolf Rapp:  
Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

(Eingegangen am 8. November.)

In zwei Mittheilungen<sup>1)</sup> hat der Eine von uns ein Verfahren beschrieben, welches die Gewinnung eines Zucker vergahrenden Presssaftes aus Hefe ermöglicht. Die Methode versagte bei Anwendung von frischer Münchener untergahriger Bierpresshefe in mehr, als dreissig Einzelfällen, die sich über den Zeitraum eines ganzen Jahres erstrecken, niemals. In der Literatur liegen einige zweifelnde Aeusserungen von anderer Seite vor, welche, soweit sie sich nicht überhaupt nur auf Worte beschränken<sup>2)</sup>, von ungünstigen Versuchsergebnissen zu berichten wissen<sup>3)</sup>; daran muss entweder nicht genaues Einhalten der Methode zur Presssaftgewinnung oder die Beschaffenheit der verwendeten Hefe Schuld tragen.

Der Einwand, dass die Gährwirkung des Presssaftes durch etwa noch vorhandene Mikroorganismen bedingt sein könne, darf nunmehr als widerlegt gelten. Zunächst hat ein abermaliger Filtrationsversuch und zwar diesmal durch ein Chamberland-Porcellanfilter, wobei die Operation bei 4–5 Atmosphären Druck für 20 ccm eine halbe Stunde dauerte, Presssaft von guter Gährwirkung geliefert; zur Prüfung des Filters wurde sodann durch dieselbe Kerze eine Aufschwemmung von *Bacterium coli* filtrirt: vom Filtrate gelangte ein ccm in Fleischwassergelatine zur Aussaat; die Platten blieben bei 22° nach 48 Std. völlig steril, die Kerze war also Bacterien-dicht. Ganz überzeugend sind ferner Vergleichsversuche ausgefallen zwischen der Gährkraft frischen Presssaftes und durch längeres Aufbewahren unwirksam gewordenen, dem je 1 g lebende Hefe (Presshefe) zugesetzt wurde: die Hefe und die in dem alten Presssaft anwesenden Bacterien kommen unter den eingehaltenen Bedingungen nur äusserst langsam oder bei Zusatz von Kaliumarsenit überhaupt nicht zur Wirkung, der frische Presssaft dagegen zeigt grosse Gährkraft (s. u. Tab. VII). Beweisend wirkt endlich ein Vergleich des Gahrvermogens einerseits frischen Presssaftes, andererseits desselben, nachdem er ein oder zwei Tage ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 117, 1110. Vorliegende Untersuchungen wurden, wie die früheren, im hygienischen Institut der Universität München ausgeführt.

<sup>2)</sup> Alfred Fischer, Vorlesungen über Bacterien, Jena 1897, S. 172. In auffallendem Gegensatz hierzu stehen Bemerkungen, die von fachmännischer französischer Seite erfolgt sind (M. E. Duclaux, *Annal. Pasteur* 11 (1897), S. 287).

<sup>3)</sup> H. Will, *Zeitschr. ges. Brauwesen* 1897, No. 28, 363; Max Delbrück, *Wochenschr. f. Brauerei* 1897, No. 29, 364.

standen hat. Sind Organismen die Ursache, so müsste die Gährkraft beim zweiten und dritten Versuch steigen, denn hier haben die Organismen Zeit zu ihrer Vermehrung gehabt; es ist aber im Gegentheil raschestes Zurückgehen der Gährwirkung mit dem Aufbewahren zu constatiren (s. u. Tab. VI). Die frühere Annahme, dass dieses Schwinden des Gährvermögens mit der Anwesenheit von peptischen Enzymen im Presssaft zusammenhängt, konnte durch einen neuen Versuch gestützt werden. Drei Gläschen mit je 5 ccm Presssaft wurden in Eis verpackt, nachdem vorher noch bei einem 0.1 g Trypsin, bei einem anderen 0.1 g Papayotin zugefügt waren; das dritte blieb als Controlle ohne Zusatz: Nach 12-stündigem Liegen wurden in jedem 2 g gepulverter Rohrzucker zur Lösung gebracht. Die Controlle gerieth in starke Gährung, bei den beiden Gläschen mit Zusatz von Verdauungsenzymen aber unterblieb jede Gährungserscheinung.

Zum Messen der Gährkraft des Presssaftes diente das Verfahren von Meissl<sup>1)</sup> zur Bestimmung des Wirkungswerthes von Hefe, wonach der durch Entweichen von Kohlensäure bedingte Gewichtsverlust ermittelt wird. Die so erhaltenen Zahlen sind zu Vergleichen vollständig genügend, wenn sie auch keine absolute Genauigkeit beanspruchen können, da die im Presssaft am Schlusse gelöste CO<sub>2</sub> wegen der Neigung des Saftes zu unglaublichem Schäumen nicht ausgetrieben werden kann; sie sind also in Wirklichkeit etwas zu niedrig, was jedoch zum Theil durch die schon von vornherein im Presssaft vorhandene Kohlensäure ausgeglichen wird. Bei einem Versuche wurde ausser der Kohlensäureproduction von 6.67 g (durch 450 ccm Presssaft innerhalb 40 Stunden bei 12° und Arsenitzusatz) auch der gleichzeitig gebildete Alkohol bestimmt und als Differenz der Gesamtmenge mit der schon vorher in der zugehörigen Presshefe vorhandenen, experimentell festgestellten Quantität, 7.72 g aufgefunden. Bei der alkoholischen Gährung des Rohrzuckers durch Sprosshefe entstehen bekanntlich aus 100 Theilen ungefähr 51 pCt. Alkohol und 49 pCt. Kohlensäure, also annähernd gleich viel. Das Minus an gefundener Kohlensäure im obigen Versuche ist wahrscheinlich auf die mangelhafte Bestimmungsmethode zurückzuführen.

Das Verfahren zur Messung der Gährkraft hat gestattet, den Einfluss der Temperatur, von Arsenitzusatz und verschiedenen Zuckercapconcentrationen auf die Wirkung des Presssaftes zu bestimmen. Noch mehr Interesse verdienen aber die Vergleiche zwischen der Gährkraft verschiedener Presssäfte. Während die Presshefe der einen Münchener Fabrik in 5 Einzelversuchen Presssaft von annähernd gleicher Gährkraft lieferte, gab die Presshefe einer zweiten, kleineren Münchener Firma, obwohl letztere auch untergährige Bierhefe auf Presshefe ver-

<sup>1)</sup> Vergl. H. Will, Ber. über 8. Versamml. bayr. Chemiker 1889, 72.

arbeitet, wie jene, wesentlich schwächer wirkenden Presssaft. Das Product aus einer niederbayerischen Getreidepresshefe aber zeigte fast gar keine Gährwirkung; dasselbe Ergebniss hat früher schon der Presssaft einer badischen Getreidepresshefe geliefert<sup>1)</sup>. Ein weiterer Versuch mit Münchener Bierpresshefe scheint hierzu die Erklärung zu bieten: von frischer Hefe wurde die eine Hälfte (a) sofort auf Presssaft verarbeitet, die andere (b) erst nach dreitägigem Lagern bei 7—8°. Der Presssaft von a war normal wirksam, der Presssaft von b vollständig wirkungslos. Hieraus muss man schliessen, dass lagernde Presshefe keine gährungserregende Substanz Neubildet, im Gegentheil wird die ursprünglich vorhandene baldigst zerstört, wohl durch den Einfluss peptischer Enzyme. Wahrscheinlich beruht hierauf die Unwirksamkeit des Presssaftes der von auswärts bezogenen Getreidepresshefe. Mit Hilfe der Methode zur Bestimmung der Gährkraft des Presssaftes wird sich auch vielleicht die Frage entscheiden lassen, in welcher Lebensperiode der Hefe am meisten Zymase vorhanden ist, ob sich also gewissermaassen eine Anreicherung der Hefe an Zymase erzielen lässt.

#### Zur Methodik der Presssaftbereitung.

Für die vergleichenden Versuche über die Gährkraft verschiedener Presssäfte war natürlich das Einhalten derselben Bereitungsweise geboten, welche gegen die frühere etwas abweicht und daher beschrieben werden soll. Bei 50 Atmosphären Druck entwässerte Presshefe (1 Kilo) wird mit Quarzsand (1 Kilo) und Kieselguhr (200 g) gemischt und behufs vollständigen Mengens durch ein Sieb geschlagen. Die staubtrockne Masse kommt hierauf in Parthieen von 100 g in die Zerreibungsmaschine, welche durch einen Gasmotor von 1 PS. getrieben wird, wobei das Pulver nach dem Grade der Zerreibung allmählich feuchtes Aussehen, sowie teigförmige Consistenz annimmt und sich schliesslich zu einem Klumpen zusammenballt. Bis hierher dauert die Operation für 1 Kilo Hefe etwa 2 Stunden. Nun wird die ganze Menge auf einmal, in ein doppeltes Presstuch eingeschlagen, in die hydraulische Presse gegeben: den Druck steigert man allmählich auf 500 Atmosphären und erhält nach etwa 2 Stunden 320 ccm Presssaft. Der Presskuchen wird nun zerstossen, mit 140 Wasser in der Reibschale durchgearbeitet und abermals für 2 Stunden einem Drucke bis 500 Atmosphären ausgesetzt: es werden noch 180 ccm Presssaft gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt aus 1000 g Hefe somit 500 ccm Presssaft; sie liesse sich zwar durch längeres Anpressen und erneutes Zerstossen unter Wasserzugabe leicht noch steigern; es wurde aber, um vergleichbare Resultate zu erzielen, bisher immer nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1110.

bis zu dieser Gesamtausbeute ausgepresst. Der aus der Presse fließende Saft wird durch ein gewöhnliches Faltenfilter direct filtrirt, eventuell nochmals zurückgegossen, in einem durch Eiswasser gekühlten Gefäss aufgesammelt und schliesslich vollständig gemischt.

Hr. Dr. Will, bei einem der jüngsten Versuche gerade anwesend, hatte die Güte, das Verhalten der Hefezellen dabei mikroskopisch zu controlliren und berichtet Folgendes:

a) Nach dem Zerreibungsvorgang. In zwei Proben untersuchte Gesamtzahl von Hefezellen: 229. Davon 31 pCt. intacte Zellen, 31 pCt. alterirte Zellen, 38 pCt. leere Häute.

b) Nach dem ersten Auspressen von Presssaft. Gezählte Zellen 111. Davon 21 pCt. intacte Zellen, 40 pCt. Uebergangsstadien (Zellen, die in Folge Seitenpressung ihre Vacuolen verloren haben) und deutlich alterirte Zellen, 39 pCt. leere Häute.

c) Nach dem zweiten Auspressen, also am Schlusse der Gesamtoperation, rückständiger Presskuchen. In zwei verschiedenen Präparaten gezählte Zellen: 437; davon 4 pCt. intact, 13 pCt. Uebergangsstadien, 26 pCt. alterirte Zellen, 57 pCt. leere Zellhäute. »Die Zahl der leeren Häute kann oft nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da dieselben zu dichten Klümpchen zusammengepresst sind, welche sich schwer zertheilen lassen. In Beziehung auf die alterirten Zellen ist noch zu bemerken, dass jedenfalls schon die ursprüngliche Hefe eine gewisse Zahl derselben enthält«.

#### Weitere Versuche über die Natur der Zymase.

Die frühere Annahme, dass ein Enzym des Presssaftes Gährwirkung bedinge, entspricht auch jetzt noch allen Thatsachen<sup>1)</sup>. Von einer wirklichen Isolirung der sogenannten Zymase ist zwar vorläufig keine Rede, schon deshalb nicht, weil der Presssaft auch andere Enzyme, insbesondere Invertin, sowie peptische Enzyme, enthält. Jedoch konnte neuerdings bestätigt werden, dass der beim Eintragen von Presssaft in 12 Volumina absoluten Alkohols entstehende, im Vacuum vom Fällungsmittel möglichst rasch befreite Niederschlag, noch Gährwirkung

<sup>1)</sup> M. E. Duclaux meint (Ann. Pasteur 11 (1897), 348), man müsse wohl noch die Existenz specieller Enzyme in der Hefe annehmen, welche das Glycerin und die Bernsteinsäure, bis zu 4 pCt. des Zuckergewichts ständige Gährproducte, liefern. Denn die Zymase werde wahrscheinlich den Zucker glatt in Kohlensäure und Alkohol spalten, wie besonders bei hydrolytischen Enzymen der Spaltungsprocess glatt verläuft. Da jedoch der Zerfall des Zuckers in Kohlendioxyd und Alkohol chemisch betrachtet ein bei weitem complicirterer Vorgang ist, als z. B. die Invertirung des Rohrzuckers, scheint mir das regelmässige Auftreten von Nebenproducten nicht besonders auffällig, denn solche entstehen bei allen verwickelteren chemischen Processen.

besitzt; sollte dabei die Gährkraft nicht allzusehr abnehmen, wie es leider den Anschein hat, so wäre damit der erste Schritt zu einer Isolirung gegeben. Im Vacuum bei 35° zur Trockne gebrachter Presssaft behielt in luftleeren Röhren eingeschmolzen die Gährwirkung fünf Monate lang. Bekanntlich zeigt sechs Stunden auf 100° erhitze, nicht mehr entwicklungsfähige Presshefe auch noch Gährkraft<sup>1)</sup>, offenbar auf Grund ihres Zymasevorrathes. M. W. Beijerinck<sup>2)</sup> wendet sich dagegen, dass solche Hefe als todt bezeichnet wird. Der Gesamtorganismus als solcher ist jedenfalls todt, denn er assimilirt nicht mehr und ist nicht mehr entwicklungsfähig. Wenn wir ihn aber in seine Constituenten zerlegen, so sind diejenigen darunter, welche als Sitz der Lebensfunctionen zu betrachten sind, welche also assimiliren und wachsen, auch todt; ob aber die übrigen Constituenten der Zelle, welche mit der Assimilation und dem Wachsthum direct nichts zu thun haben, überhaupt jemals als lebend zu betrachten sind, scheint fraglich.

Bezüglich der Einwirkung von Mitteln, welche die Gährthätigkeit lebender Hefe verhindern, auf den Presssaft, wurde ausser dem früher Berichteten von meinem Bruder, Hans Buchner<sup>3)</sup>, festgestellt, dass Zusatz von Rohr- oder Trauben-Zucker zu Bierwürze bis zum Entstehen einer 44-procentigen Lösung die Gährwirkung lebender Hefe bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, nicht aber, selbst bei Zusätzen bis zu 50-procentiger Lösung, die Gährkraft des Presssaftes. Aehnlich verhält es sich mit Glycerin, das bei Zusatz zu Bierwürze bis zu 50-procentiger Lösung die Wirkung der lebenden Hefe aufhebt, nicht jedoch bei Presssaft.

Blausäure wirkt auf Zymase ebenso merkwürdig wie auf andere Enzyme<sup>4)</sup>. 4 ccm wirksamer Presssaft wurden mit 6 ccm einer 2-procentigen, wässrigen Blausäurelösung gemischt, dann die eine Hälfte (a) direct mit 3 g Rohrzucker versetzt, die andere Hälfte (b) aber erst, nachdem vorher 1 Stunde lang Luft durchgeleitet worden; beide Flüssigkeiten kamen hierauf in kleine auf einer Seite verschlossene U-Röhren. Bei a trat keine Gasentwicklung ein, auch nicht nach 24 Stunden, bei b dagegen begann nach 5 Stunden eine geringe Blasenbildung und nach 20 Stunden war die eine Seite des U-Rohres mit Gas gefüllt. Aehnliches Verhalten zeigt mit Blausäure versetzter Presssaft auch gegen Wasserstoffsperoxyd. Wie andere Enzyme<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1113.

<sup>2)</sup> Ctrbl. Bacteriologie II. Abth. 3 (1897), 454.

<sup>3)</sup> Münch. medic. Wochenschr. 1897, 44.

<sup>4)</sup> Die erste Mittheilung darüber rührt wohl von C. F. Schönbein her; eine Zusammenstellung s. E. Schär, Zeitschr. Biologie 1870, 467.

<sup>5)</sup> Auch von Schönbein entdeckt.

bewirken die im Presssaft vorhandenen beim Mischen mit käuflicher Wasserstoffsperoxydlösung stürmische Sauerstoffentwicklung. Giebt man aber zum Presssaft Blausäurelösung, so bösst er die Wirkung gegen Wasserstoffsperoxyd ein, gewinnt sie aber wieder nach längerem Luftdurchleiten. Es scheint demnach eine lockere, additionelle Verbindung zwischen Blausäure und den Enzymen des Presssaftes zu existiren, welche die Wirkung des letzteren verhindert, durch Ueberleiten von Luft aber bereits zerstört wird, unter Regenerirung der Wirksamkeit. Hier ist vielleicht der Punkt, wo die Forschung nach der chemischen Individualität der Zymase einzusetzen hat.

#### Ueber die Gährkraft des Presssaftes.

Im Folgenden sind die Resultate der Kohlensäurebestimmungen zusammengestellt. Alle Versuche (mit Ausnahme einiger der Tabelle V) wurden mit Presssaft, hergestellt aus dem Producte einer Münchener Bierpresshefabrik, durchgeführt. Bei allen (mit Ausnahme derer in Tabelle I) wurden in kleine Erlenmeyer-Kölbchen von 120 ccm Inhalt je 40 ccm Presssaft gegeben, die betreffende Menge fein gepulverten Rohrzuckers sowie eventuell Arsenitlösung eingetragen, durch Umschwenken innerhalb etwa einer Minute gelöst, der Verschluss aufgesetzt und gewogen. Der Verschluss bestand aus einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eines Loch eine für gewöhnlich verschlossene Glasröhre bis nahe auf den Spiegel der Flüssigkeit hinabführt (dieselbe ist zum Durchleiten von Luft und Verdrängung der Kohlensäure aus dem Gasraum des Kölbchens bei Beendigung des Versuches bestimmt), durch dessen zweite Bohrung ein Waschfläschchen, enthaltend 2 ccm concentrirte Schwefelsäure und auf der anderen Seite mit einem Bunsen'schen Gummiventil versehen, gesteckt ist.

#### Parallelbestimmungen der Gährkraft desselben Presssaftes.

Drei grosse Erlenmeyer-Kolben von 380 ccm Inhalt wurden an drei verschiedenen Tagen mit je 150 ccm frischem Presssaft, 60 g Rohrzucker (= 28 pCt.) und Arsenit beschickt. Bei den Versuchen (1, 2, 3) ist je 1 pCt. gepulvertes Natriumarsenit, bei (4, 5, 6) 1 pCt. in Potasche gelöstes Arsenitrioxyd (je 6.3 ccm einer Lösung von 50 g  $As_2O_3$  und 50 g  $K_2CO_3$  zu 150 ccm), bei (7, 8, 9) sind 2 pCt. in gleicher Weise in Potasche gelöstes Arsenitrioxyd zugesetzt. Die im Gasraum der Kolben angesammelte Kohlensäure wurde durch Luft verdrängt bei 1. nach 24 Stunden (gef. 0.17 g Kohlensäure), bei 3. nach 64 Stunden (gef. 0.20 g Kohlensäure), bei 4. nach 45 Stunden (gef. 0.135 g Kohlensäure), bei 8. nach 40 Stunden (gef. 0.17 g Kohlensäure); diese Zahlen liegen alle sehr nahe um den Mittelwerth 0.17;

es kam daher diese Zahl auch bei den übrigen Versuchen, wo die Kohlensäure im Gasraum nicht direct ermittelt wurde, in Zurechnung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt für den gleichen Presssaft sehr naheliegende Gährkraftzahlen, sodass die Methode als brauchbar erscheint. Ferner kann man aus den erhaltenen Zahlen die Gährwirkung für 100 ccm Presssaft pro Stunde berechnen: sie beträgt ausgedrückt in Grammen Kohlensäure als Mittel:

	1.-16. Stde.	16.-24. Stde.	24.-40. Stde.	40.-64. Stde.
der Versuche 1-3	0.17	0.060	0.020	0.002
4-6	0.11	0.010	0.002	—
7-9	0.08	0.016	0.004	—

Sehr bemerkenswerth ist die rasche Abnahme der Gährwirkung, und dabei sind die für die Gährwirkung in den ersten 16 Stunden gefundenen Zahlen noch zu niedrig, weil anfangs nicht Kohlensäure, sondern Luft aus dem Kolben entweicht. Vergleicht man die Gährkraft des Presssaftes soweit wie möglich mit der von lebender Hefe, so findet sich ein gewaltiger Unterschied: 1 g gute Presshefe liefert (allerdings bei 30° und in 8-procentiger Zuckerlösung) innerhalb 6 Stunden etwa 1.4 g Kohlensäure. 100 ccm Presssaft entsprechen nun 200 g Presshefe, die Gährkraft des Presssaftes ist also verhältnissmässig recht klein! Wahrscheinlich ist in der Hefe kein grosser Zymasevorrath vorhanden; im Presssaft wird natürlich keine neue Zymase gebildet und die vorhandene baldigst zerstört.

Tabelle I.

Laufende No.	Temperatur	Arsenitzusatz	Kohlensäureanhydrid in Grammen nach			
			16 Stunden	24 Stunden	40 Stunden	64 Stunden
1 2 3	Im Zimmer	1 pCt. Natriumarsenit	4.13 3.90 4.08	4.75 4.75 4.84	— 5.27 5.28	— 5.34 5.35
4 5 6	Im Zimmer	1 pCt. $As_2O_3$ gelöst in $K_2CO_3$	2.61 2.69 2.88	2.74 2.82 3.04	2.78 2.87 3.12	— — —
7 8 9	Im Keller (12—14°)	2 pCt. $As_2O_3$ gelöst in $K_2CO_3$	1.96 1.90 1.90	2.14 2.09 2.10	2.25 2.19 2.23	— — —

Der Einfluss der Temperatur auf die Gährkraft wurde in einem Vergleichsversuch bei 12—14° (Kellertemperatur) und bei 22° (im Wärmeschrank) ermittelt; noch höhere Temperaturen sind wegen des riesigen Schäumens bei rascher Gasentwicklung kaum anzuwenden. 27 pCt. Rohrzuckergehalt, 2 pCt.  $As_2O_3$  gelöst in Potasche zugesetzt. Die Kohlensäure im Gasraum wurde nicht ausgetrieben.

Tabelle II. Einfluss der Temperatur.

No.	Temperatur	Kohlendioxyd in g nach Stunden			
		6	21	24	48
10	12-14°	0.43	1.11	1.14	1.20
11	22°	0.76	1.01	1.02	1.07

Die Tabelle zeigt, dass etwas erhöhte Temperatur zwar die Wirkung der Zymase beschleunigt, aber offenbar auch deren rasche Zerstörung begünstigt.

Ueber den Einfluss von Arsenitzusatz auf die Gährwirkung liegt ausser den später in Tabelle VII zu gebenden Resultaten ein specieller Versuch vor, welcher beweist, dass Zusatz von 1-2 pCt. arseniger Säure, jedesmal in überschüssiger Potasche gelöst, für die erste Zeit wenigstens ohne wesentliche Schädigung bleibt. 26 pCt. Saccharose zugesetzt. Zimmertemperatur.

Tabelle III. Einfluss von Arsenitzusatz.

No.	pCt. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		16	24	40
12	—	0.84	1.23	1.81
13	1	0.70	0.80	0.82
14	2	0.82	0.86	0.87

Die Zuckerconcentration übt starken Einfluss auf die Gährkraft; von drei Concentrationen 16, 27 und 37 pCt. war die erste die günstigste, die höchste schon deutlich schädigend. Diese merkwürdige Thatsache wird dadurch verständlicher, dass auch Neutralsalze, z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, ungünstig auf Zymase einwirken. — Die Kohlensäure im Gasraume der Kölbchen wurde nicht ausgetrieben. Das Arsenitrioxyd war in Potasche gelöst.

Tabelle IV. Einfluss der Zuckerconcentration.

No.	Temperatur	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pCt.	Saccharose pCt.	Kohlendioxyd in g nach Stunden		
				16	24	40
15	Zimmertemp.	1	16	1.33	1.46	1.48
13			27	0.70	0.80	0.82
16			37	0.60	0.72	0.74
17	Kellerte mp. (12-14°)	2	16	1.78	1.84	1.86
18			27	0.90	1.02	1.07
19			37	0.37	0.55	0.66

Zum Vergleich der Gährkraft des Presssaftes verschiedener Presshefe sind in der folgenden Tabelle einige Versuche (zum Theil auch aus anderen Versuchsreihen) zusammengestellt, von welchen die ersten sechs mit Presshefe aus derselben Münchener Fabrik, aber an verschiedenen Tagen bezogen, recht ähnliche Resultate ergeben haben. Für die nächsten zwei Versuche (24 u. 25) blieb ein Theil der Hefe, wie sie für Versuch 23 zur Anwendung kam, 3 Tage im Eisschrank (7.2—8.6°) liegen: der Presssaft enthielt dann keine Zymase mehr. Die Versuche 26 und 27 sind mit dem Product einer andern Münchener Bierpresshefefabrik, Versuche 28 bis 30 mit dem Presssaft von aus Niederbayern bezogener Getreidepresshefe angestellt. Alle Versuche enthielten 27 pCt. Saccharose, 2 pCt. Arsen-trioxyd gelöst in überschüssiger Potasche (nur bei 30 unterblieb letzterer Zusatz) und wurden bei Kellertemperatur (12—14°) ausgeführt. Bemerkenswerth ist ferner, dass die zur Presshefefabrication verwendete Bierhefe in der Fabrik bei den Versuchen 22 und 23 15 Stunden lang mit Wasser gewaschen wurde, bei dem Versuche 21 dagegen 39 Stunden lang; trotzdem gaben alle drei Presssaft von ähnlicher Gährkraft. Die Zymase kann demnach aus lebender Hefe durch Wasser jedenfalls nicht ausgezogen werden.

Tabelle V. Gährkraft verschiedener Hefe-Presssäfte.

No.	Herkunft der Hefe	Kohlendioxyd in g nach Stunden					
		48				64	
		16	24	ohne Kohlen-säureverdrängung	mit Kohlen-säureverdrängung	ohne Kohlen-säureverdrängung	mit Kohlen-säureverdrängung
10	Münchener Bierpresshefe aus der gleichen Fabrik	—	1.14	1.20	—	—	—
20		0.89	0.96	1.00	—	1.01	—
18		0.90	1.02	—	—	—	—
21		0.95	1.11	1.29	—	1.31	1.41
22		0.92	1.04	—	—	1.13	1.19
23		0.91	1.02	—	—	1.11	1.18
24	nach 3 Tagen Lagern bei 7.2—8.6° verarbeitet	0	0	0	0	—	—
25		0	0	0	0	—	—
26	Münchener Bierpresshefe einer anderen Fabrik, frisch verarbeitet	0.59	0.66	0.72	0.79	—	—
27		0.57	0.65	0.70	0.78	—	—
28	Niederbayr. Getreidepresshefe	0	0	0	—	—	—
29		0	0	0	0	—	—
30 <sup>a)</sup>		0.01	0.01	0.02	0.04	—	—

<sup>a)</sup> Bei Versuch 30 unterblieb jeglicher Arsenitzusatz.

Die Abnahme der Gährkraft beim Lagern des Presssaftes im Eisschrank (7–8.6°) ist eine gewaltige. Zwei Parallelversuche, der eine ohne, der andere mit Arsenitzusatz (2 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  in überschüssigem Kaliumcarbonat gelöst) geben darüber Aufschluss. Zugewetzt wurde Rohrzucker, bis die Lösung 27 pCt. enthielt; die Kohlensäure wurde nur in drei Fällen verdrängt.

Tabelle VI.

Abnahme der Gährkraft des Presssaftes beim Lagern.

No.	Temperatur	$\text{As}_2\text{O}_3$	Presssaft	Kohlendioxyd in g nach Stunden				
				16	24	40	64	
							ohne Kohlensäureverdrängung	mit Kohlensäureverdrängung
31	Keller (12–14°)	—	frisch	0.40	0.61	0.96	1.31	1.46
32			nach 24 Stunden Lagern	0.14	0.19	0.27	0.36	0.44
33			nach 48 Stunden Lagern	0.02	0.05	0.14	0.22	0.31
34	Zimmer	2 pCt.	frisch	0.82	0.86	0.87	—	—
35			nach 24 Stunden Lagern	0.49	0.55	0.56	—	—
36			nach 48 Stunden Lagern	0.03	0.15	0.17	—	—

Presssaft, der 20 Stunden bei 0° aufbewahrt wurde, lieferte dagegen unter ähnlichen Umständen innerhalb 24 Stunden 1.11 g Kohlensäure, war also nicht merklich verändert worden.

Directe Vergleiche mit der Thätigkeit lebender Hefe unter denselben Bedingungen zeigten, dass die Gährkraft des Presssaftes durch Anwesenheit einiger Mikroorganismen nicht merkbar verändert wird. Bei einem Theil der Versuche wurde zu durch Lagern unwirksam gewordenem Presssaft je 1 g frische Presshefe zugewetzt, ferner mit und ohne Arsenitzugabe (2 pCt.  $\text{As}_2\text{O}_3$  in überschüssigem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gelöst) gearbeitet. Saccharosezusatz bis zu 27-procentiger Lösung, Temperatur 12–14°.

Tabelle VII. Vergleich mit lebender Hefe.

No.	Presssaft	Lebende Hefe zugesetzt	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pCt.	Kohlendioxyd in g nach Stunden				
				16	24	48	64	
							Kohlensäureverdrängung ohne	mit
31	frisch	—	—	0.50	0.73	1.34	1.73	—
20				0.89	0.96	1.00	1.01	—
32	alt, unwirksam	1 g	—	0.020	0.080	0.43	0.82	—
33				0.005	0.005	0.03	0.07	—
34	frisch	—	—	0.40	0.61	1.10	1.31	1.46
21				0.95	1.11	1.29	1.31	1.41
35	alt, unwirksam	1 g	—	0.02	0.09	0.62	1.13	1.51
36				0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

Beim Vergleiche der Versuche 31 und 20, sowie 34 und 21 dieser Tabelle, ist noch auffallend, dass die Gährkraft des Presssaftes durch den Arsenitzusatz für den Anfang merklich erhöht wurde (bei den Versuchen der Tabelle III tritt dies nicht hervor). Wahrscheinlich muss dafür die mit dem Arsenit zugesetzte überschüssige Potasche (Herstellung der Arsenitlösung s. o.) verantwortlich gemacht werden, welche die chemische Action der Zymase, den Zerfall des Zuckers jedenfalls erleichtern dürfte. So hat M. E. Duclaux<sup>1)</sup> die alkoholische Spaltung des Zuckers durch das Sonnenlicht bei Luftabschluss auch in alkalischer Lösung durchgeführt.

Nachschrift. Nach neuester Notiz von A. Stavenhagen (letztes Heft dieser Berichte S. 2422) soll durch Chamberland-Kerze filtrirter Hefepresssaft ohne Wirkung auf Zucker sein. Diese Angabe steht im Widerspruch mit dem oben in der Einleitung angeführten Versuch und bleibt überhaupt werthlos, so lange nicht erwiesen ist, dass der betreffende Presssaft vor der Filtration starke Gährwirkung besass; darüber fehlt aber jede Mittheilung. Auch die übrigen Einwände sind meist schon durch oben beschriebene Versuche widerlegt.

Tübingen und München, 5. November 1897.

<sup>1)</sup> Ann. Pasteur 10 (1896), 168. Es ist dies der erste Fall einer Spaltung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure ohne jede Beihülfe von Organismen. Meine frühere Angabe (diese Berichte 30, 120) ist darnach zu berichtigen.

476. Richard Willstätter:  
Ueber die Constitution des Tropins.

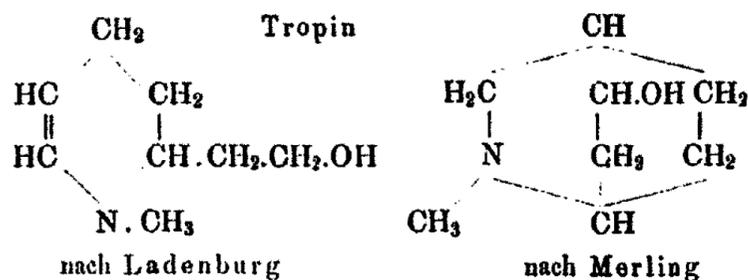
(VIII.<sup>1)</sup> Abhandlung über »Ketone der Tropingruppe«.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. November.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In den letzten Jahren verfolgte die experimentelle Untersuchung und die theoretische Erörterung über die Constitution der stickstoffhaltigen Spaltungsproducte von Atropin und Cocaïn nur das Ziel, eine endgiltige Entscheidung herbeizuführen zwischen A. Ladenburg's und G. Merling's grundverschiedenen Ansichten über die Natur dieser Alkaloïde, im Speciellen zwischen den von Ladenburg<sup>2)</sup> im Jahre 1882 und von Merling<sup>3)</sup> im Jahre 1891 aufgestellten Constitutionsformeln des Tropins:



(Ort der Doppelbindung unbestimmt). (Ort des Hydroxyls unsicher).

Die zur Ergänzung unserer Kenntnisse vom Tropin ausgeführten Versuche sprachen augenfällig wider Ladenburg's und zu Gunsten von Merling's Anschauung, indem dieselben bewiesen, dass das Tropin eine gesättigte und bicyclische Verbindung ist und dass in dem wichtigen gemeinsamen Oxydationsproduct der Atropin- und der Cocaïn-Reihe, in der Tropinsäure, die Dicarbonsäure eines gesättigten stickstoffhaltigen Ringsystems vorliegt. War somit die grundlegende ältere Ansicht durch die sichergestellten Ergebnisse ausgeschlossen, so standen diese im besten Einklang mit der geistvollen Anschauung von Merling und mit den wohlbegründeten Constitutionsformeln des Egonins und Cocaïns, welche A. Einhorn und Y. Tabara<sup>4)</sup> vorgeschlagen haben; demgemäss hat in die verbreiteten Lehrbücher die Auffassung Eingang gefunden, dass das Atropin und Cocaïn die eigenthümliche Combination eines Piperidinringes mit einem Hexahydro-

<sup>1)</sup> Die ersten sieben Mittheilungen: Diese Berichte 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228 und 30, 731.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 1031 und 20, 1647. <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 324.

benzolring enthalten, in welchen den beiden Systeme vier Kohlenstoffatome gemeinsam sind.

Das Studium von Ketonen der Tropingruppe, welche in Folge ihrer grossen Reactionsfähigkeit einen tieferen Einblick in den Bau des Moleküls zu gewähren versprochen, als der träge Alkohol Tropin zu bieten vermag, zeitigte vor wenigen Monaten eine Beobachtung, welche Zweifel an der Richtigkeit von Merling's Formulierung erweckte. Das aus Tropin durch gelinde Oxydation mit Chromsäure gewonnene Keton, Tropinon, lieferte nämlich durch Condensation mit Benzaldehyd bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure nicht, wie man nach Merling's Tropinformel und nach der analogen Tropinonformel hätte erwarten müssen, eine Monobenzalverbindung, analog dem Benzalcampher von Haller und dem Benzalmenthon von Wallach, sondern ein Dibenzalketon von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{17}NO$ .  $(CH.C_6H_5)_2$ . Diese Beobachtung<sup>1)</sup> musste mich zu der Vermuthung führen, dass im Tropinon statt der nach Merling angenommenen Brücke  $CH_2.CO$  des *N*-Methylpiperidinrings die Atomgruppierung  $.CH_2.CO.CH_2.$  existirt. Nun ist aber die Entscheidung darüber, ob das Carbonyl des Ketons Tropinon mit einer einzigen Methylengruppe oder mit zwei Methylengruppen direct verbunden ist, deshalb von Interesse, weil aus der letzteren Thatsache, wie im Folgenden gezeigt werden soll, zu folgern ist, dass das Tropin und mit ihm eine Schaar wichtiger Pflanzenbasen zu den Abkömmlingen des Pyrrolidins gehört, während sie bisher stets als Hydroxyridinderivate aufgefasst wurden.

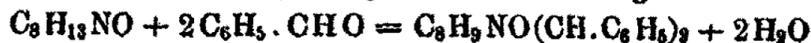
Im Hinblick hierauf habe ich die Substitutionsreactionen des Tropinons eingehend geprüft und bin zu dem Ergebniss gelangt, dass in der That das Carbonyl in dem Keton der Tropinreihe zwischen zwei Methylengruppen sich befindet, dass das Tropinon also ein Derivat des Acetons mit der Atomgruppierung  $CH_2.CO.CH_2$  darstellt.

Während vor Kurzem auf Grund der vereinzeltten Beobachtung des Dibenzaltropinons diese Anschauung nur mit Vorbehalt angedeutet werden durfte, möchte ich nun zu ihrer Bestätigung die Resultate anführen, die bei der Einwirkung von Aldehyden, von Oxalester, von Amylnitrit und von Diazobenzolchlorid auf Tropinon erzielt wurden, also mit Hilfe der vornehmlich von Claisen beim Aceton erschöpfend verfolgten Reactionen, die sich für den Nachweis mit dem Carbonyl verbundener Methylengruppen eignen.

<sup>1)</sup> Vergl. »Ueber Dibenzaltropinon«, diese Berichte 30, 731; im Referat über diese Mittheilung im Chemischen Centralblatt (1897, I, S. 989) findet sich die irthümliche Angabe, die Annahme der Gruppe  $CH_2.CH(OH).CH_2$  im Tropin lasse sich mit der Merling'schen Formel in Einklang bringen.

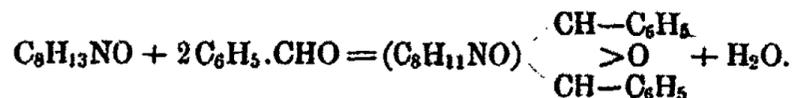
## 1. Einwirkung von Aldehyden auf Tropinon.

In der letzten Mittheilung über Ketone der Tropingruppe wurde angegeben, dass das Tropinon gemäss der Gleichung:



sich mit 2 Mol. Benzaldehyd in der Kälte unter dem Einfluss von trockenem Chlorwasserstoff verbindet. Nun habe ich die Einwirkung des Aldehyds unter den verschiedensten Bedingungen untersucht, um womöglich ein Monobenzalderivat des Tropinons aufzufinden und um zu prüfen, ob die beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{21}NO$  das Product einer glatten, normalen Reaction ist, welche analog verläuft der Bildung von Dibenzalaceton und von Dibenzalderivaten cyclischer Ketone mit der Gruppe  $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$ , z. B. von Dibenzalcyklopentanon nach D. Vorländer und K. Hobohm<sup>1)</sup> und von Dibenzalsuberon nach den nämlichen Autoren und nach O. Wallach<sup>2)</sup>. Es zeigte sich nun bei der Anwendung der namentlich durch Claisen zur Geltung gebrachten Methode von J. G. Schmidt<sup>3)</sup>, dass dasselbe Dibenzaltropinon bei der Einwirkung von Benzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge auf Tropinon in der Kälte rasch gebildet wird, und zwar ist das Reactionsproduct in diesem Falle weniger rein, als bei der Condensation mit Salzsäure, nämlich wahrscheinlich durch geringe Mengen der Monobenzalverbindung, welche allerdings nicht isolirt werden konnte, verunreinigt. Tropinon verhält sich also ähnlich dem Cyclopentanon nach Vorländer und Hobohm; denn bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzaldehyd und von Alkalilauge auf 2–3 Mol. dieses Ketons werden alsbald etwa 70 pCt. in Form der Dibenzalverbindung gefällt; auch Suberon liefert unter solchen Versuchsbedingungen das Dibenzalderivat.

Anders verläuft die Condensation des Tropinons bei Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat; als Nebenproduct entstand auch hier stets dasselbe, leicht in reinem Zustande zu isolirende Dibenzaltropinon, als Hauptproduct eine schwieriger krystallisirende Verbindung von wenig grösserem Molekül, wie namentlich die Untersuchung des Jodmethylats lehrte, nämlich ein Condensationsproduct von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{23}NO_2$ , das aus der Einwirkung von 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Tropinon unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser hervorgeht, entsprechend der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1836 und K. Hobohm: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Ketone, Inaug.-Diss., Halle 1897. Ferner D. Vorländer, diese Berichte 30, 2261.

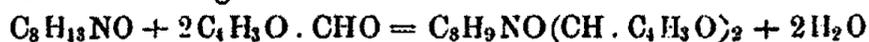
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1600.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 1459.

Dieses Reactionsproduct ist wahrscheinlich als ein Diphenyltetrahydro- $\gamma$ -pyronderivat zu betrachten und scheint völlig analog zu sein dem Diphenyldimethyltetrahydro- $\gamma$ -pyron und dem Diphenyldiäthyltetrahydro- $\gamma$ -pyron, welche nach Vorländer und Hobohm<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Diäthylketon bezw. Dipropylketon gewonnen werden und dem Diphenyltetrahydropyronicarbonsäureester, welcher nach P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky<sup>2)</sup> das Product der Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Benzaldehyd darstellt.

Während — abgesehen von den Monobenzalderivaten — bei Aceton und den Ringketonen einerseits nur Dibenzylidenderivate, bei jenen fetten, alkylirten und carboxylirten Acetonen aber nur die Hydropyronderivate erhalten wurden, haben sich die beiden verschiedenartigen Reactionsproducte beim Tropinon darstellen lassen, welches mithin allen Ketonen mit der Atomgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , sowohl den aliphatischen wie den alicyklischen, in seinem Verhalten nahe steht.

Der Condensation von Tropinon mit Benzaldehyd entsprach auch die Einwirkung von Furfurol auf das Amidoketon; auch in diesem Falle liess sich ein Monosubstitutionsproduct nicht auffinden, sondern die Reaction, welche mittels Natriumäthylat bewirkt wurde, verlief nach der Gleichung:



und ergab als einziges, reines, vorzüglich krystallisirendes Reactionsproduct das Difuraltropinon, dem die Eigenschaften eines gelben Farbstoffes zukommen. Das Difuraltropinon ähnelt in seinen Eigenschaften dem Difurfuralaceton von L. Claisen und A. C. Ponder<sup>3)</sup> sowie dem neuerdings von Vorländer und Hobohm<sup>4)</sup> aus Adipin-keton dargestellten Difuralcyclopentanon (Pyroxanthin).

Aus dem Eintreten zweier Aldehydreste in das Tropinonmolekül muss gefolgert werden, dass in dem letzteren das Carbonyl mit zwei Methylengruppen in unmittelbarer Verbindung steht; denn bekanntlich hat Claisen aus zahlreichen Untersuchungen den Satz abgeleitet, dass nur in solche Methyl- und Methylen-Gruppen, die direct mit Carbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten können, dass also die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradicale der Anzahl solcher, an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylen-Gruppen des betreffenden Ketons entspricht, und diese an Ketonen mit offener Kette studirte Regelmässigkeit hat in letzter Zeit auch bei Ketonen

<sup>1)</sup> l. c. und diese Berichte 29, 1352.

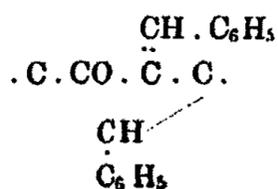
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 944; vergl. ferner P. Petrenko-Kritschenko und E. Arzibascheff, diese Berichte 29, 2051.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 223, 136.      <sup>4)</sup> l. c.

der verschiedenen Polymethylene Bestätigung gefunden. Da ich mich überdies davon überzeugt habe, dass zahlreiche Verbindungen der Tropingruppe, welche kein Carbonyl enthalten, sich mit Aldehyden nicht condensiren lassen, dass also dem methyltragenden Stickstoffatom keine Rolle bei dieser Condensation zufällt, so scheint es mir erlaubt, aus der Condensation mit den Aldehyden bezüglich der Constitution des Tropinons mit dem nämlichen Rechte Schlüsse zu ziehen, mit welchem Wallach<sup>1)</sup> diese Reaction neuerdings zu Constitutionsbestimmungen in der Terpenreihe anwendet und mit welchem sie Claisen<sup>2)</sup> seiner Zeit bei der Begründung seiner Constitutionsformel für Mesityloxyd und Phoron verwerthet hat.

Diese Analogieen glaube ich nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da mir nach meiner Veröffentlichung über Dibenzaltropinon von Fachgenossen lebhaftere Zweifel an der Beweiskraft der Aldehydcondensation geäußert wurden und man mir, z. B. gelegentlich einer Discussion in der Münchener chemischen Gesellschaft entgegenhielt, die Einwirkung von Benzaldehyd auf Tropinon könnte analog sein mit der von L. Rügheimer<sup>3)</sup> gründlich erforschten Reaction der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoylpiperidin, welche zu benzylirten Pyridinen führt. Indessen findet dieser Process nach Rügheimer unter gänzlich anderen Bedingungen statt, welche tiefergreifende Reactionen ungleich mehr begünstigen, nämlich beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 240—250°. Ferner haben Rügheimer's Reactionsproducte durchaus keine Aehnlichkeit mit Benzylidenketonen, sondern es sind farblose Basen, welche keine olefinischen Bindungen enthalten, und endlich verräth sich die abweichende Zusammensetzung bei Rügheimer's Verbindungen, die einer Dehydrogenisation des Piperidinringes ihre Entstehung verdanken, in der geänderten Zusammensetzung, besonders im geringeren Wasserstoffgehalt.

Auch die Auffassung, es enthalte das Dibenzaltropinon die Atomgruppierung



erscheint mir bei dem Fehlen aller Analogieen nicht glaubwürdig, umso weniger, als hiernach das gleichzeitige Eintreten der beiden Al-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2955.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 350.

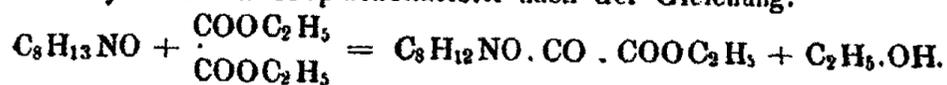
<sup>3)</sup> L. Rügheimer, diese Berichte 24, 2186; 25, 2421 und Ann. d. Chem. 280, 36; ferner L. Rügheimer und W. Kronthal, diese Berichte 28, 1321.

dehydreste, die Schwierigkeit, ein Monobenzalderivat zu isoliren, ganz unverständlich wären.

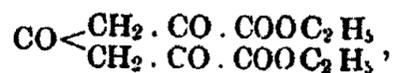
## 2. Einwirkung von Oxalester auf Tropinon.

Bei der Einführung von Säureradicalen in Ketone mit Hilfe von Natriumäthylat wirken bekanntlich Säureester bzw. ihre Natriumalkylatadditionsproducte nur auf solche Ketone ein, welche der Formel  $R \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$  entsprechen, niemals auf solche von der Formel  $R \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} R \\ R \end{smallmatrix}$  und zwar tritt in eine Methyl- oder Methylen-Gruppe nur ein Säureradical ein; daher lässt sich die Zahl der Säureradicalen, welche mittels Natriumäthylat in ein Keton eingeführt werden können, als Maassstab für die Zahl der Methylengruppen betrachten, die dem Carbonyl des Ketons direct benachbart sind.

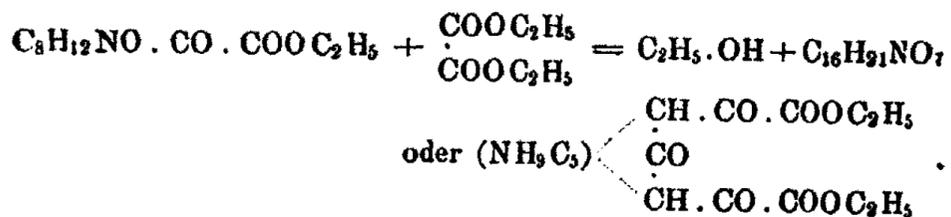
Die Einwirkung von Oxalester auf Tropinon entspricht vollkommen der Reaction des Esters mit Aceton nach den schönen Untersuchungen von L. Claisen und Stylos<sup>1)</sup> über die Bildung von Acetonoxalester und von L. Claisen<sup>2)</sup> über die Synthese der Chelidonsäure. Tropinon liefert nämlich bei der Behandlung mit Oxalester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung den farblosen, wohlkrystallisirten Tropinonoxalester nach der Gleichung:



Dieser Tropinonmonooxalester enthält offenbar noch eine mit dem Carbonyl unmittelbar verbundene Methylengruppe, denn er geht bei der Einwirkung von Amylnitrit und Chlorwasserstoff in eine gelb gefärbte, mit intensiv gelber Farbe in Alkalien lösliche Isonitrosoverbindung über; und wie der Acetonoxalester sich bei weiterer Behandlung mit Oxalester in Xanthochelidonsäureester,



überführen liess, so liefert der Tropinonmonooxalester bei weiterer Condensation mit Oxalester und alkoholfreiem Natriumäthylat den in prächtigen gelben Prismen krystallisirenden, alkalilöslichen Tropinondioxalester nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2188.

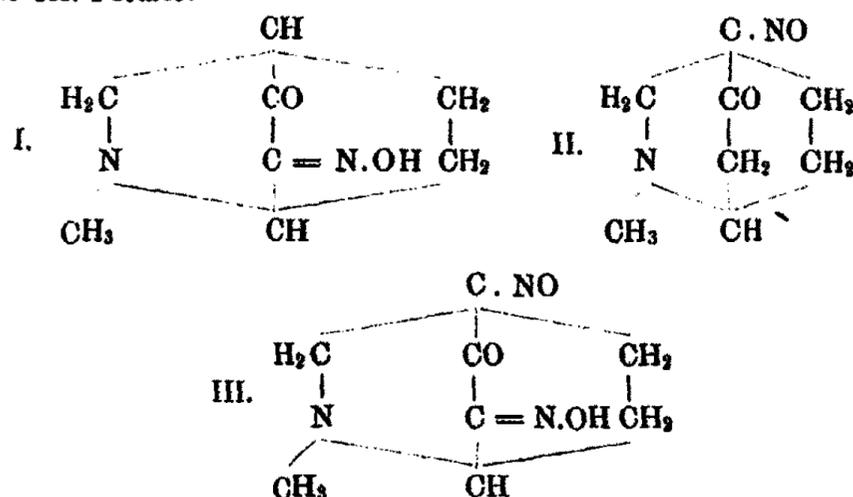
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 111.

Tropinonoxalester giebt dunkelkirschrothe, Tropinondioxalester smaragdgrüne Eisenchloridreaction; wie der Acetondioxalester durch seine leichte Ueberführung in Pyron- und Pyridon-Derivate (z. B. Chelidonsäure und Ammonchelidonsäure) charakterisirt ist, so scheinen analoge Ringschliessungen sich beim Tropinondioxalester unter der Einwirkung von Alkalien und Aminen zu vollziehen, worüber in einer folgenden Arbeit berichtet werden soll.

Das Verhalten von Tropinon gegen Oxalester spricht unzweideutig für die Existenz der Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  in diesem Keton.

### 3. Einwirkung von Amylnitrit auf Tropinon.

Auf Grund der Merling'schen Formel des Tropins stand zu erwarten, dass das Tropinon sich gegen salpetrige Säure bezw. Amylnitrit ebenso verhalten würde wie der Campher oder wie das Menthon, d. h., dass das Keton der Tropingruppe entweder ein Isonitrosoderivat (nach Formel I) oder eine tertiäre Nitroverbindung (II) liefern würde oder aber vielleicht eine Nitroso-isonitrosoverbindung gemäss der III. Formel:



Ein Isonitrosotropinon würde dem Isonitrosocampher entsprechen, welchen L. Claisen und O. Manasse<sup>1)</sup> eingehend untersucht haben, ein tertiäres Nitrosotropinon wäre analog dem Nitrosomenthon, das nach A. v. Baeyer und O. Manasse<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf das Menthon entsteht, als Zwischenproduct bei dessen Ueberführung in die Dimethyl-(2.6)-oximido-(3)-octansäure.

Zur Nitrosirung des Tropinons bediente ich mich der Methode von Claisen und Manasse<sup>3)</sup>, die in einer Reihe von Arbeiten ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 530 und Ann. d. Chem. 274, 71.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1912.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 656 und 2194; 22, 526.

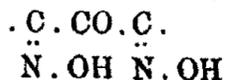
zeigt haben, dass sich Ketone durch Amylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat in Orthoisnitrosoketone verwandeln lassen und dass es von der Natur des Ketons abhängt, welche Behandlungsweise den Vorzug verdient. Bei dem Tropinon stellte es sich bei einer sehr grossen Reihe von Versuchen als vortheilhafteste Methode heraus, Amylnitrit mit Hilfe von wasserfreiem Chlorwasserstoff und zwar am besten mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig bei niedriger Temperatur zur Einwirkung zu bringen; man erhält dann bei Einhaltung bestimmter Cautelen ein einheitliches Reactionsproduct in wünschenswerther Reinheit und vorzüglicher Ausbeute. Bei allen Versuchen erwies es sich als unmöglich, Tropinon mit nur einem einzigen Molekül Nitroschlorid zur Reaction zu bringen (analog dem Ergebniss der Benzaldehydcondensation); die Einwirkung erfolgte vielmehr stets nach der Gleichung:

$$C_8H_{13}NO + 2C_5H_{11}NO_2 + HCl = NH_2C_8O(N.OH)_2.HCl + 2C_5H_{11}.OH$$

und ergab das krystallinische Chlorhydrat von Diisonitrosotropinon, welches selbst aus seinen Säuresalzen mit Natriumacetat oder aus seinen Alkalisalzen mit Essigsäure abgeschieden wurde.

Bei der Einwirkung von Amylnitrit und Natriumalkoholat oder alkoholfreiem Natriumäthylat wurde nur das nämliche Diisonitrosotropinon ( $C_8H_{11}N_3O_3$ ) erhalten und zwar in wesentlich schlechterer Ausbeute neben beträchtlichen Mengen unveränderten Amidoketons.

Das Nitrosirungsproduct wurde einer genauen Untersuchung unterzogen, um sicher zu stellen, dass dasselbe zweimal die Isonitrosogruppe und mithin, da die Substitution der salpetrigen Säure nach allen bisherigen Erfahrungen bei den Ketonen sich nur auf die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome erstreckt, die Gruppierung:



enthält.

Das schön krystallisirende, gelb gefärbte Diisonitrosotropinon ist in verdünnten Alkalien mit gelber, in einem Ueberschuss von concentrirtem Alkali mit rothbrauner Farbe löslich; es bildet zwei verschiedene Silbersalze, nämlich das hellgelbe primäre Salz  $C_8H_{10}N_3O_3Ag$ , in welchem die eine saure Oximidogruppe die basyle Natur des Restes ausgleicht und ferner das braune secundäre Salz  $C_8H_9NO(NOAg)_2$ .

Das Diisonitrosotropinon liefert bei der Benzoylirung, die sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode oder durch gelindes Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid bewirken lässt, ein Dibenzoyldiisonitrosotropinon,  $C_8H_9NO(NO.CO C_6H_5)_2$ , welches sich nicht unverändert in Alkalilauge löst.

Zahlreiche Versuche, die Oximidoverbindung in das entsprechende Triketon überzuführen, z. B. mit Natriumnitrit und Eisessig oder mit Amylnitrit oder nach der Bisulfitmethode, blieben erfolglos.



welchem ein Analogon des Diisonitrosotropinons aufgefunden wurde, nämlich das 1.3-Diphenylhydrazon jenes Triketons, das als »Tropantrion«<sup>1)</sup> bezeichnet werden mag.

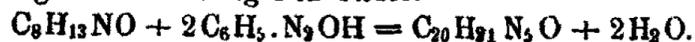
Sowohl im Verhalten gegen Amylnitrit wie gegen Diazobenzol unterscheidet sich das Tropinon einigermaassen vom Aceton, freilich in einer Weise, die nur für die in der vorliegenden Arbeit zu begründende Tropinonformel spricht. Mit Amylnitrit hat man aus Aceton nur Monoisonitrosoaceton gewonnen und mit Diazobenzol entsteht ein Formazylderivat, nämlich das besonders von E. Bamberger<sup>2)</sup> und seinen Schülern gründlich erforschte Formazylmethyl-

keton von der Constitutionsformel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}_2 \text{HC}_6 \text{H}_5 \end{array}$ .

Ein Formazylderivat kann aber aus Tropinon deshalb nicht entstehen, weil dem Carbonyl dieser Verbindung weder ein Methyl benachbart ist, noch eine Methylengruppe, die einen leicht abzuwerfenden Rest (wie Carboxyl) trägt.

Vielmehr zeigt das Tropinon genau dasselbe Verhalten wie Acetondicarbonsäure; diese geht nach v. Pechmann und Wehsarg<sup>3)</sup> beim Behandeln mit salpetriger Säure in Diisonitrosoaceton über und liefert bei der Einwirkung von Diazobenzol zufolge den Untersuchungen von H. v. Pechmann, K. Jenisch und L. Vanino<sup>4)</sup> das Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds (Propanon-Diphenylhydrazon).

Bei der Reaction von Tropinon und Diazobenzol in essigsaurer Lösung greifen, auch wenn man nur ein Molekül oder weniger Diazobenzol zur Anwendung bringt, doch zwei Moleküle desselben in das Ketonmolekül ein; dabei entsteht das dunkelrothe, krystallinische Acetat einer Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10} \text{H}_{21} \text{N}_3 \text{O}$ , die gemäss folgender Gleichung sich bildet:



Man wird nicht fehlgehen, wenn man dieses Reactionsproduct, das Analogon von Diisonitrosotropinon einerseits und Tropanondiphenylhydrazon andererseits, als 1.3-Diphenylhydrazon des Tropantrions auffasst, da man ja erkannt hat, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf zahlreiche aliphatische Verbindungen nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, gemischte Azokörper, sondern Hydrazone entstehen. Immerhin möchte ich diese Umsetzung des Tropinons

<sup>1)</sup> Ueber den Vorschlag der Bezeichnung »Tropan« vergl. im Folgenden.

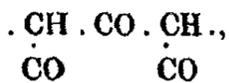
<sup>2)</sup> E. Bamberger und P. Wulz, diese Berichte 24, 2793; E. Bamberger, diese Berichte 24, 3260; derselbe u. E. Wheelwright, diese Berichte 25, 3201; derselbe u. J. Lorenzen, diese Berichte 25, 3539.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2465 u. 21, 2990.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3255; 25, 3190 und 27, 219.

nicht als selbstständiges Beweismittel für die vorgeschlagene Constitutionsformel betrachten, sondern nur im Zusammenhang mit den oben angeführten Beobachtungen und als deren Ergänzung.

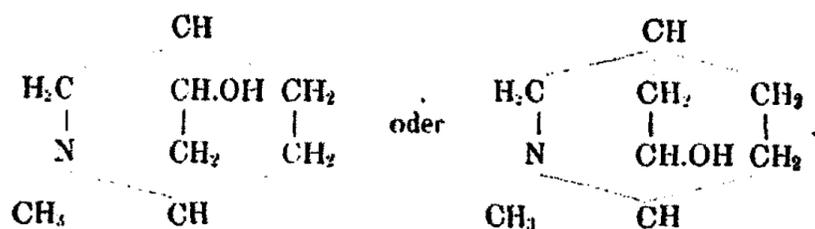
Das Diphenylhydrazon des Tropantions ist nicht nur wie eine Anzahl im Vorausgehenden beschriebener Derivate des Tropinons, welche die chromophore Atomgruppierung:  $\cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot$  enthalten, gefärbt, sondern es ist ein orangerother Farbstoff. Dibenzaltropinon, Dinitrosotropinon (auch Tropinondioxalester mit der Gruppe



welche tautomer ist mit  $\cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot$ ) sind gelb gefärbt, Difurfuraltropinon und das Dihydrazon färben Wolle.

Durch die angeführten Resultate glaube ich zu beweisen, dass im Tropinon die Atomgruppierung  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  enthalten ist, folglich in den beiden dem Keton entsprechenden isomeren Alkoholbasen Tropin und  $\omega$ -Tropin die Gruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$ .

Demnach genügt die von G. Merling im Jahre 1891 vorgeschlagene Constitutionsformel des Tropins,

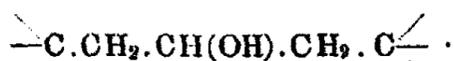


nicht mehr den ermittelten Thatsachen, und es handelt sich nun darum, zu prüfen, wie sich der neue Befund mit dem, was an Merling's Auffassung sicher bewiesen ist und mit den Ergebnissen der übrigen experimentellen Untersuchungen des Tropins in Einklang bringen lässt. Da indessen diese Aenderung in der Betrachtung des Tropins zu neuen Ermittlungen über den Abbau des Alkaloïds Anlass giebt, so möchte ich vorläufig bei den Folgerungen, die bezüglich der Constitution des Tropins abgeleitet werden sollen, nur auf einige, sicher festgestellte Thatsachen Bezug nehmen und mir vorbehalten, die complicirteren Umwandlungen der Verbindungen der Tropingruppe später vom Standpunkt der veränderten Formel zu deuten, wenn es gelungen sein wird, für die letztere noch mehr positives Material beizubringen.

Der Hauptunterschied zwischen Ladenburg's und Merling's Constitutionsformeln des Tropins, das wesentlich Neue und Bewiesene

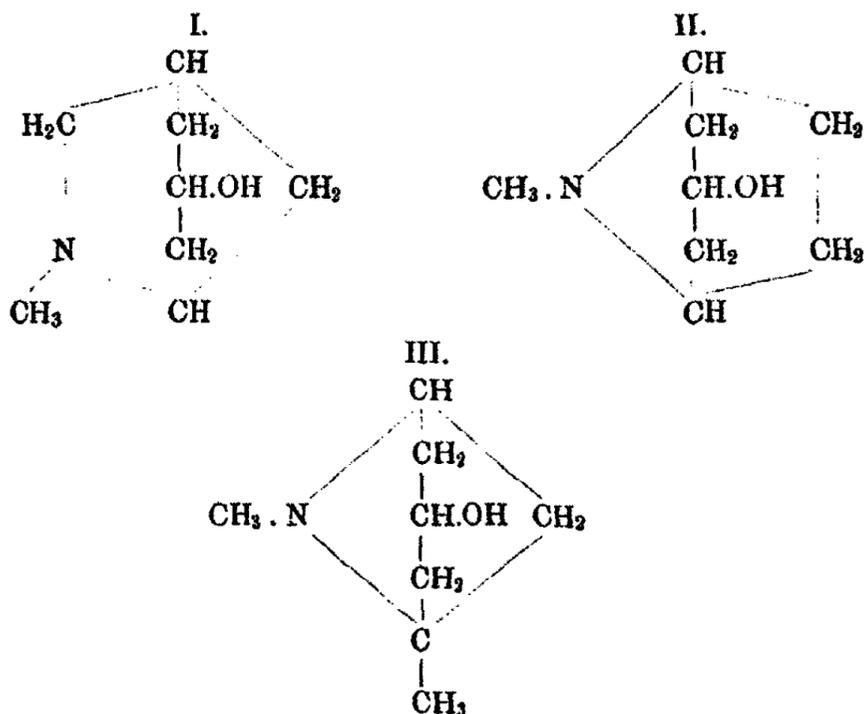
der letzteren, ist die Auffassung des Tropins als gesättigte und bicyclische Verbindung.

Aus der ohne Kohlenstoffverlust stattfindenden Oxydation von Tropinon und Tropin zur Tropinsäure und aus den bekannten Eigenschaften dieser gesättigten, zweicarboxyigen Säure geht hervor, dass im Tropin die Kette  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot$  beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist, dass also folgende Atomgruppierung im Tropin existirt:



Die endständigen Kohlenstoffatome dieser Kette sind mit den Restbestandtheilen des Moleküls verbunden, nämlich mit der Gruppe  $\text{N}_2\cdot\text{CH}_3$ , ferner mit zwei Kohlenstoff- und sechs Wasserstoff-Atomen, und zwar zu einem aus zwei Ringsystemen combinirten Gebilde, weil andernfalls das Tropin keine gesättigte Verbindung sein könnte.

Es sind nun überhaupt nur die folgenden drei Formeln möglich, die diesen Bedingungen genügen, nämlich:



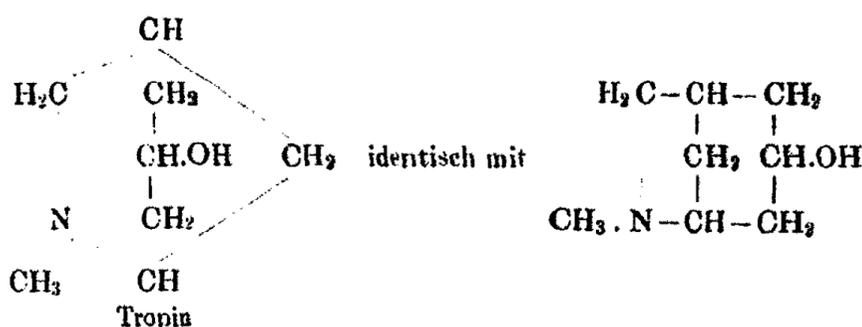
Alle drei Annahmen erfüllen auch die von Merling<sup>1)</sup> aufgestellte Bedingung, dass im Tropidin die Atomgruppe  $\text{—CH—N}$  enthalten sein muss.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3110.



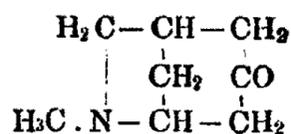
nur ein einzelnes Kohlenstoffatom verliert und in Adipinsäure übergeht. Aus diesem Grunde ist die angegebene Tropinsäureformel zu verwerfen und mit ihr von den oben stehenden drei Symbolen für das Tropin auch das zweite.

Mithin bleibt für Tropin und  $\psi$ -Tropin von den drei Constitutionsformeln, welche auf Grund der einfachsten, sicheren Thatsachen überhaupt in Betracht zu ziehen sind, nur die folgende übrig:

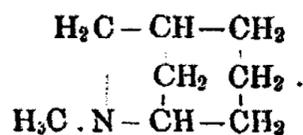


und diese ist im Stande, den beobachteten Thatsachen Rechnung zu tragen.

Dem aus den stereoisomeren Alkoholbasen Tropin und  $\psi$ -Tropin gewonnenen Keton Tropinon ist folglich die Formel:



zuzuschreiben, und für die dem Tropin entsprechende, gesättigte, sauerstofffreie Base, das Hydrotropidin, ergibt sich die Constitutionsformel:



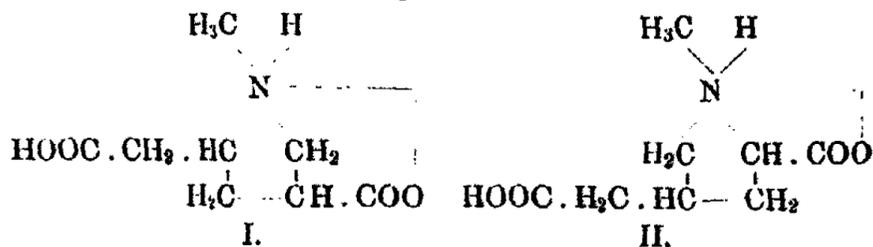
Für diese Stammsubstanz möchte ich eine einfache neue Bezeichnung: »Tropan« vorschlagen, in Analogie mit den Namen »Menthan« oder »Terpan« und »Camphan« in der Terpengruppe, welche eine übersichtliche und bequeme Nomenclatur ermöglichen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Allerdings haben G. Ciamician und P. Silber (diese Berichte 29, 481) bereits im vorigen Jahre Vorschläge für eine einheitliche Nomenclatur der Gruppe des Tropins (»N-Methyltropolin«) gemacht; da diese Nomenclatur indessen von den unwichtigen entmethylirten Verbindungen ausgeht, würden den practisch wichtigsten Verbindungen die complicirtesten Bezeichnungen zufallen. Die consequente Durchführung einer systematischen Nomenclatur in der Tropingruppe würde mir gegenwärtig noch als verfrüht erscheinen; deshalb möchte ich in der folgenden Aufzählung nur für die wichtigsten

Diese Grundsubstanz Tropan erscheint nach der neuen Constitutionsformel als Combination des *N*-Methylpyrrolidins mit dem Hexahydrobenzol zu einem Ringsystem, dessen Peripherie ein Ring von sechs Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom ist; in dieser Combination sind dem Hydrobenzolring und Pyrrolidinring drei Kohlenstoffatome gemeinsam; das Tropin ist nicht mehr als Hydrobenzolderivat mit Parabrücke, sondern als ein in Metastellung substituirtes Hexahydrophenol zu betrachten.

Während die Merling'sche Formel für den Ort des Hydroxyls die Wahl zwischen den beiden Kohlenstoffatomen der Brücke des Piperidinringes liess, ist die neue Formel des Tropins (und mithin des Atropins) eindeutig.

Bei der Oxydation von Tropin und Tropinon zur Tropinsäure wird der Hydrobenzolring gesprengt; diese Reaction verläuft analog wie die von W. Heintz <sup>1)</sup> beobachtete Oxydation des Triacetonamins zur Imidodimethylessigdimethylpropionsäure nach der Popoff'schen Regel der Ketonoxydation, indem das Carbonyl und eine benachbarte Methylengruppe zu Carboxylen werden. Die Tropinsäure, welche bisher als *N*-Methylpiperidindicarbonsäure aufgefasst wurde, ist demnach eine Carbonessigsäure des *N*-Methylpyrrolidins, gemäss einer der beiden folgenden, möglichen Formeln:



Eine völlig sichere Entscheidung <sup>2)</sup> zwischen diesen beiden Constitutionsformeln lässt sich heute noch nicht treffen; immerhin möchte

Substanzen der Gruppe die gegenwärtigen Benennungen mit der von Ciamician und Silber vorgeschlagenen und mit der von der Bezeichnung »Tropan« für die Grundsubstanz abgeleiteten zusammenstellen:

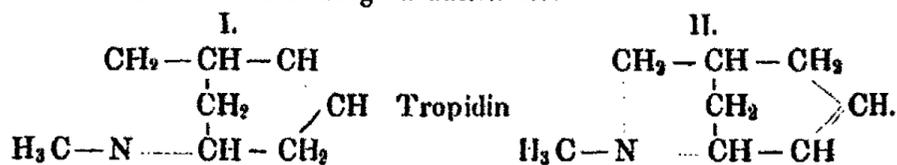
übliche Bezeichnung	Vorschlag von Ciamician und Silber	Tropan-Nomenclatur
Hydrotropidin	<i>N</i> -Methyltropanin	Tropan
Tropidin	<i>N</i> -Methyltropanin	Tropan
Tropin	<i>N</i> -Methyltropolin	Tropanol
Tropinon	<i>N</i> -Methyltroponin	Tropanon
Tropigenin	Tropolin	Nor-Tropanol
Norhydrotropidin	Tropanin	Nor-Tropan

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 198, 42.

<sup>2)</sup> Diese Entscheidung ist vom Studium der Reduction von Piperylendicarbonsäure zu ( $\alpha$ - oder  $\beta$ ?)-Methyladipinsäure zu erhoffen.



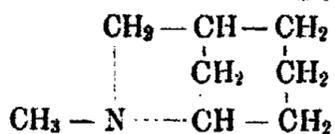
Hydrobenzolring befindet, da ja der Sauerstoff im Tropin und Tropinon im Kohlenstoffsechsring enthalten ist:



Da aber das Tropidin durch combinirte Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäure ebenfalls in Tropinsäure übergeführt werden konnte, so wird man bei Annahme der Tropinsäureformel I sich auch für die entsprechende Tropidinformel I entscheiden müssen, unter der Voraussetzung, dass das Tropidin eine einheitliche Verbindung ist.

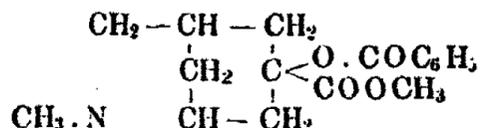
Tropidin und Tropinsäure bilden die Brücke zwischen der Atropin- und der Cocaïn-Gruppe; denn bekanntlich hat A. Einhorn<sup>1)</sup> gezeigt, dass Anhydroecgonin beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° unter Kohlensäure-Abspaltung in Tropidin übergeht, und C. Liebermann<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass aus Ecgonin und Tropin bei der Einwirkung von Chromsäure die nämliche Verbindung entsteht: Tropinsäuren, die sich nur durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

Hieraus folgt, dass die stickstoffhaltigen Spaltungsproducte des Cocaïns, Ecgonin und Anhydroecgonin, ebenfalls Derivate des *N*-Methylpyrrolidins sind und dasselbe Ringsystem:



enthalten wie Tropin und dass die von A. Einhorn und Y. Tahara<sup>3)</sup> im Jahre 1893 vorgeschlagenen Constitutionsformeln des Cocaïns und seiner Spaltungsproducte, welche auf dem Princip der Merling'schen Formel beruhen, abzuändern sind wie die Tropinformel.

Während aber der Ort der Substitution im Tropin und in dem aus Tropinon synthetisch gewonnenen Isomeren des Cocaïns,  $\alpha$ -Cocaïn<sup>4)</sup> von der Formel:



bestimmt ist, sieht man sich auf Grund des bekannten experimentellen Materials noch nicht im Stande, über den Ort von Hydroxyl und Carboxyl im Ecgonin eine Entscheidung zu treffen; vielmehr ist eine grössere Anzahl von Constitutionsformeln für das Ecgonin möglich,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1338.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2518 und 24, 606.  
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 324.    <sup>4)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 29, 2216.

welche der Bedingung genügen, sowohl die Oxydation zur Tropin-säure wie den Uebergang in *p*-Toluylsäure (unter intermediärer Bildung einer *p*-Methylendihydrobenzoesäure) zu erklären.

Mit den hier vorgeschlagenen Constitutionsformeln lassen sich die Ergebnisse der älteren Experimentalarbeiten über Tropin sehr wohl in Einklang bringen, namentlich wird die Auffassung der erschöpfenden Methylierung von Tropin und Tropidin, welche bekanntlich A. Ladenburg<sup>1)</sup> und G. Merling<sup>2)</sup> erfolgreich untersucht haben, wenig beeinflusst: die methylierten Basen Methyttropin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyltropidin erscheinen nach wie vor als hydrirte Benzylamine und für die stickstofffreien Spaltungsproducte, z. B. Tropiliden ( $C_7H_8$ ) und Tropilen ( $C_7H_{10}O$ ), gelten die nämlichen Constitutionsannahmen wie nach den bisherigen Voraussetzungen; auch lässt sich Merling's schöne partielle Tropidinsynthese durch Umlagerung von Hydrochlor- $\alpha$ -methyltropidin in Tropidimethylammoniumchlorid ganz ähnlich wie bisher deuten und ebenso gut verstehen.

Anders steht es mit den wenigen Reactionen, welche vom Tropin und Ecgonin zu Pyridinderivaten geführt haben und die bislang als Beweise für die Existenz des hydrirten Pyridinkernes in diesen Alkaloiden galten. Es ist dies die von A. Ladenburg<sup>3)</sup> beobachtete Bildung von Methyltribrompyridin und Tribrompyridin aus bromwasserstoffsäurem Tropidin beim Erhitzen mit Brom auf 165–180°, ferner die ebenfalls von Ladenburg<sup>4)</sup> ausgeführte Umwandlung von Norhydrotropidin in  $\alpha$ -Aethylpyridin durch Destillation mit Zinkstaub und die Entstehung der nämlichen Pyridinbase bei dem Destilliren von Ecgonin mit Kali und Zinkstaub nach C. Stöhr<sup>5)</sup>. Dies sind indessen sehr energische Reactionen, die bei hoher Temperatur und unter tiefgreifender Zersetzung des Alkaloidmoleküls verlaufen; Reactionen, bei denen Umlagerungen keineswegs als ausgeschlossen gelten können und die demnach keine sicheren Schlüsse hinsichtlich der Constitution des Tropins und Ecgonins erlauben<sup>6)</sup>.

Wiederholte Bestätigung hatte Merling's Annahme der Combination eines Piperidin- und Hydrobenzol-Rings im Tropin durch phy-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 74 und 135.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3108.

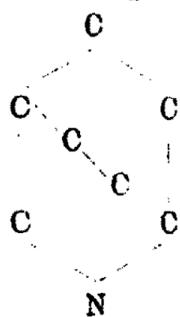
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 217, 144.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 1647.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 22, 1126.

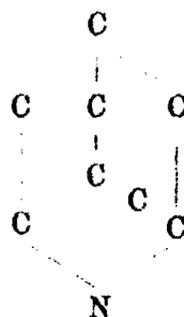
<sup>6)</sup> Aus Tetrabromtropinon habe ich im vorigen Jahre durch Oxydation mit Salpetersäure eine Verbindung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_5H_2Br_3N$  erhalten und diese auf Grund der Merling'schen Tropinformel als Tribrompyridin angesprochen. Da auf keine Weise der Zusammenhang dieser bromhaltigen Verbindung mit dem Pyridin nachgewiesen worden, spricht deren Existenz natürlich auch nicht für das Vorhandensein eines Hydropyridinrings im Tropin. Die Constitution der Verbindung  $C_5H_2Br_3N$  bleibt vorläufig unbestimmt.

sikalische Arbeiten gefunden, nämlich durch J. F. Eykman's<sup>1)</sup> Untersuchungen über das optische Verhalten von Tropin und Tropinderivat und neuerdings durch kryoskopische Versuche von F. Garelli<sup>2)</sup>, welche G. Ciamician mitgeteilt und betont hat. Diesen Ergebnissen der physikalischen Methoden kommt indessen nur ein beschränkter Werth zu; dieselben sind nur von Bedeutung bei der Entscheidung zwischen Formeln, die das Tropin als ungesättigtes Hydro-pyridinderivat mit Seitenkette oder aber als zweikernige, gesättigte Verbindung auffassen; in diesem Sinne sprechen Eykman's und Garelli's Resultate für Merling's Formel, nicht minder aber, wie ich glaube, für die hier vorgeschlagene, abgeänderte Annahme.

In nahem Zusammenhang mit der Gruppe des Tropins stehen bekanntlich Alkaloide der Granatwurzelrinde, die Verbindungen der Granataninreihe, welche G. Ciamician und P. Silber<sup>3)</sup> in einer Folge interessanter Untersuchungen eingehend erforscht haben. Dabei hat es sich ergeben, dass die Granatwurzelalkaloide als Kernhomologe der Tropinbasen aufzufassen sind; diese Erkenntnis haben Ciamician und Silber durch folgende Symbole:



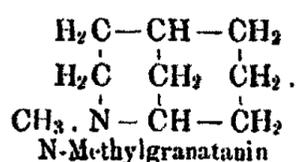
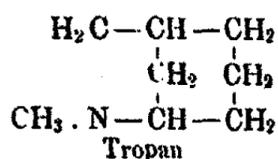
Schema der Tropinbasen



Schema der Granataninbasen

zum Ausdruck gebracht, welche zeigen, dass in den Granataninbasen die beiden Ringe in Metastellung, in den Tropinbasen (nach Merling) beide Ringe in *p*-Stellung mit einander verkettet sind.

Die geänderte Auffassung des Tropins beeinträchtigt keineswegs die Analogie der zwei Reihen von Pflanzenbasen, sie lässt vielmehr beide als Metacombinationen erscheinen, wie folgendes Schema erkennen lässt:



Zwischen den Alkaloiden der Atropin- und Cocaïn-Gruppe bestehen nahe Beziehungen, welche durch die veränderte Formulierung au Klar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3069 u. 26, 1400.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2972.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1601; 26, 156, 2738; 27, 2850; 29, 481.

heit gewinnen dürften. In ihrer wichtigen Untersuchung über das Hygrin haben bekanntlich C. Liebermann und G. Cybulski<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass jenes Nebenalkaloïd des Cocaïns bei der Oxydation eine Carbonsäure des *N*-Methylpyrrolidins liefert und dass dasselbe daher als ein *N*-Methylpyrrolidinderivat zu betrachten ist. Von dem nämlichen basischen Kern, vom *N*-Methylpyrrolidin, leiten sich demnach die verschiedenen Alkaloïde der gesamten natürlichen Gruppe ab, das Cocaïn mit seinen vom Ecgonin derivirenden Nebenalkaloïden, den Truxillinen und dem Cinnamylcocaïn, ferner die Hygrine und endlich das Nebenalkaloïd Tropacocaïn; das Tropacocaïn als Benzoylderivat des  $\psi$ -Tropins verknüpft die Erythroxylen-Alkaloïde mit den chemisch nahe verwandten Basen der Solanaceen, den Tropinderivaten Atropin und Hyoscyamin. Ergänzt man mit der etwas modificirten Auffassung des Tropins die Arbeiten von Liebermann über Hygrin und die grundlegende Untersuchung über das Nicotin, welche A. Pinner<sup>2)</sup> unterstützt durch die Beobachtungen von F. Blau<sup>3)</sup> und A. Pictet<sup>4)</sup> in den letzten Jahren ausgeführt hat, so gelangt man in der Alkaloïd-Chemie wie bei der Erforschung der Terpene und Campher zu der Anschauung, dass unter den complicirten Producten der phytogenen Synthese nicht die hexacyklischen Verbindungen überwiegen, sondern verschiedenartige Combinationen von Ringsystemen, unter welchen den fünfgliedrigen Ringen eine wichtige Rolle zufällt.

### Experimenteller Theil.

#### I. Einwirkung von Amylnitrit auf Tropinon.

Diisonitrosotropinonchlorhydrat,  $C_8H_{11}N_3O_3 \cdot HCl$ .

Die Darstellung des Diisonitrosotropinons mit Hilfe von Amylnitrit und wasserfreier Salzsäure lässt sich leicht ausführen, entweder durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in das unverdünnte Gemisch von Tropinon und Amylnitrit oder in die Eisessig-Lösung beider oder am besten durch Versetzen des Gemisches von Amylnitrit (2 Mol.) und Tropinon (1 Mol.) mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig. Wie man die Reaction ausführen mag, man erhält stets das nämliche einheitliche Product, das Chlorhydrat des Diisonitrosotropinons; eine Monoisonitroso-Verbindung liess sich nicht auffinden, auch als gleiche Moleküle von Tropinon und Nitrit oder ein grösserer Ueberschuss des Ketons zur Anwendung kamen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 578. <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 294; 27, 1053 und 2861.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2535. <sup>4)</sup> A. Pictet und P. Crépieux, diese Berichte 28, 1904.

Leitet man Salzsäuregas in die unverdünnte Lösung von Tropinon in Amylnitrit unter Kühlung mit Kältegemisch ein, so erstarrt die Flüssigkeit rasch zu einer festen, krystallinischen, hellgelben Masse; hierbei lassen sich Verstopfungen des Einleitungsrohres nicht vermeiden und da die völlige Sättigung mit Salzsäure auf diese Weise nicht gelingt, entzieht sich ein Theil des Ketons der Reaction. Leitet man indessen in die Eisessig-Lösung von Tropinon und Amylnitrit Chlorwasserstoffgas ein, so sättigt sich die Flüssigkeit zunächst mit Salzsäure; dann findet plötzlich eine äusserst heftige, explosionsartige Reaction statt, welche die rothbraun gefärbte Flüssigkeit in wenigen Augenblicken unter starker Erwärmung und lebhaftem Aufschäumen in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt; auch durch sorgfältigste Kühlung kann man dabei nicht verhüten, dass ein Theil der Substanz aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Mit einem andern Verdünnungsmittel, z. B. Benzol, kann die Einwirkung leichter regulirt werden. Zur Gewinnung einer guten Ausbeute an reinem, gut krystallisirendem Diisonitrosotropinon empfiehlt es sich indessen, folgendes Verfahren anzuwenden:

Man löst 20 g reines trocknes Tropinon in der doppelten Gewichtsmenge Amylnitrit und fügt unter starker Kühlung etwa 120 g einer bei 0° gesättigten, wasserfreien Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig hinzu, und zwar ziemlich rasch, weil bei allmählichem Hinzufügen der Säure das Tropinon in Form eines syrupösen, nur langsam in Lösung gehenden Chlorhydrats ausgefällt wird. Gewöhnlich beginnt das Chlorhydrat unter solchen Bedingungen nach etwa einer halben Stunde sich in hellgelben, kurzen Prismen abzuscheiden; sobald die Krystallisation anfängt, nimmt man das Gefäss mit der Eisessiglösung aus der Kältemischung und lässt dasselbe noch 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; alsdann ist die Ausscheidung beendet. Das grobkörnig-krystallinische Reactionsproduct lässt sich gut absaugen; es wird an der Pumpe zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol ausgewaschen und so in reinem Zustand erhalten.

Die Ausbeute betrug nach dem Trocknen zur Gewichtskonstanz bei Anwendung wasserfreien Materials und sorgfältig geleiteter Operation (im Durchschnitt von 8 Versuchen) 30 g aus 20 g Keton d. i. beinahe 90 pCt. der theoretischen Menge; dagegen bedeutend weniger, wenn Feuchtigkeit nicht vermieden wurde oder die Reaction zu stürmisch verlief.

Das Diisonitrosotropinonchlorhydrat ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer löslich. Zur vollkommenen Reinigung wurde es wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; bei rascher Abkühlung scheidet es sich in hellgelben Täfelchen und Säulchen aus, bei langsamer Krystallisation gewinnt man es in glänzenden, meist vierseitigen, rhomboëder-

ähnlichen Tafeln, nicht selten in schwalbenschwanzförmigen Zwillingen. Das Chlorhydrat ist krystallwasserfrei. Beim Erhitzen bräunt es sich bei ca. 200° und zersetzt sich bei etwa 260° unter lebhaftem Verpuffen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3O_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 41.11    H 5.14.    N 17.99,    Cl 15.20.

Gef. <sup>1)</sup> »    » 41.40, 41.42, » 5.44, 5.42, » 18.06, 18.13, » 15.60, 15.34.

Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien, auch mit Ammoniak, giebt das Chlorhydrat intensiv braun, in Verdünnung gelb gefärbte Lösungen. Stellt man das Chlorhydrat aus dem Diisonitrosotropinon durch Uebergiessen mit Salzsäure dar, so bildet es einen beinahe weissen, anscheinend amorphen Niederschlag, welcher indessen beim Trocknen gelblich wird und aus heissem Wasser in Tafeln von der oben beschriebenen Form krystallisirt.

Da mit Amylnitrit und Salzsäure immer als einziges Reactionsproduct sich das Diisonitrosotropinonchlorhydrat ergab, so durfte es nicht unversucht bleiben, ob sich eine Mononitroso-Verbindung des Tropinons mit Amylnitrit und Natriumäthylat gewinnen lässt.

Zu diesem Behufe wurde das Keton mit wasserfreiem Aether übergossen und mit alkoholfreiem Natriumäthylat (1 Mol.) versetzt; unter sorgfältiger Kühlung wurde dann Amylnitrit und zwar etwas weniger als die monomolekulare Quantität, langsam zugetropft. Die Einwirkung erfolgte rasch unter Ausscheidung einer braunen Masse; das Reactionsproduct habe ich durch Hinzufügen von wenig Wasser, Abheben der Aetherschicht und Uebersättigen der wässrig-alkalischen Lösung mit Salzsäure isolirt: es krystallisirten die mir wohlbekanntem hellgelben, von vierseitigen Flächen begrenzten Täfelchen des Diisonitrosotropinonchlorhydrats aus, welche sorgfältig identificirt und zur völligen Sicherheit analysirt wurden.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3O_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 41.11, H 5.14, N 17.99.

Gef.    »    » 41.20, » 5.39, » 18.22.

Aus den Mutterlängen des Chlorhydrats konnte ebensowenig ein anderes Reactionsproduct isolirt werden, obwohl ersteres nur in schlechter Ausbeute entstanden war; vielmehr wurde eine beträchtliche Menge von unverändertem Tropinon zurückgewonnen. Das gleiche negative Resultat erzielte ich bei Versuchen, eine Mononitrosoverbindung von Tropinon mit Amylnitrit und alkoholischer Natriumäthylat-Lösung darzustellen.

Diisonitrosotropinonbromhydrat,  $C_8H_{11}N_3O_3 \cdot HBr$ .

Versetzt man Tropinon unter Kühlung mit Amylnitrit und kalt-gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff, so scheidet die sich erwärmende

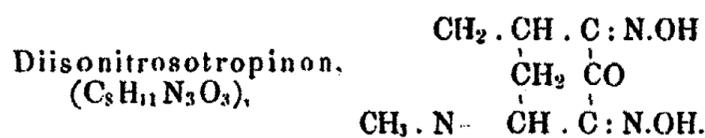
<sup>1)</sup> Für die Analysen dienten Präparate verschiedener Darstellung.

Lösung ein schweres Oel ab. Man giesst die Flüssigkeit von dem Reactionsproduct ab und erwärmt dasselbe mit absolutem Alkohol; es löst sich leicht auf, um sich augenblicklich in krystallinischem Zustand, in feinen glänzenden Prismen, wieder auszuschcheiden. Das krystallisirte Hydrobromid ist in Alkohol selbst in der Siedehitze unlöslich, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Es krystallisirt daraus in hellgelben, glänzenden, scharf ausgebildeten, kleinen Säulen, welche unter dem Mikroskop trapezförmige Flächen zeigen. Das Salz bräunt sich bei etwa 200° und verpufft bei 253°. Es ist krystallwasserfrei.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3O_3 \cdot HBr$ .

Procente: Br 28.78, N 15.11.

Gef. » » 28.99, » 15.20.



Versetzt man die heiss gesättigte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit der molekularen Menge Natriumacetat, so färbt sich die Flüssigkeit braun und scheidet das Diisonitrosotropinon in glänzenden, gelben Prismen ab. Empfehlenswerther ist es für die Gewinnung von reinem Nitrosoketon, das Chlorhydrat in der 3 Molekülen NaOH entsprechenden Quantität 10-procentiger Natronlauge (für 10 g Chlorhydrat 51 g Natronlauge) aufzunehmen und die Lösung mit 10-procentiger Essigsäure (mit 2 Mol. d. i. 52 g) zu neutralisiren. Die Flüssigkeit, deren tiefdunkelbraune Farbe beim Versetzen mit der Säure in ein bräunliches Gelb umschlägt, erstarrt zu einem dichten Krystallbrei, der aus feinen, mikroskopischen Nadeln besteht.

Das Diisonitrosotropinon lässt sich aus Wasser gut umkrystallisiren; es löst sich in heissem Wasser zwar beträchtlich schwerer, als das Chlorhydrat, aber doch noch ziemlich leicht (in ca. 35 Theilen Wasser bei Siedetemperatur), in kaltem Wasser ist es recht schwer löslich. Es scheidet sich daraus vollkommen rein in krystallwasserfreien, sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, hellgelben, büschelförmig gruppirten Prismen ab; aus Mutterlängen krystallisiren die sich langsam ausscheidenden, letzten Portionen des Dinitrosotropinons mitunter in sehr langen, dünnen, broncegelben Prismen, manchmal hingegen in goldgelben Blättchen. Die scheinbar verschiedenen Krystallisationen liessen indessen keine weiteren Unterschiede erkennen. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{11}N_3O_3$ .

Procente: C 48.73, H 5.58, N 21.32.

Gef. » » 48.34, 48.60, » 5.80, 5.61, » 20.98, 21.42.

Ber. für Mononitrosotropinon  $C_8H_{12}N_3O_2$ .

Procente: C 57.14, H 7.14, N 16.67.

Das Diisonitrosotropinon verpufft bei ca.  $197^\circ$ ; der Zersetzungspunkt hängt indessen von der Art des Erhitzens merklich ab. Die Isonitrosoverbindung ist in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich (oft lange Zeit übersättigte Lösungen bildend); in heissem Methylalkohol ist es recht leicht, in kaltem beträchtlich löslich, in siedendem Eisessig leicht, in kaltem sehr schwer löslich. In heissem Aceton ist es ziemlich leicht, in Aether äusserst schwer löslich, in Chloroform und Benzol nahezu unlöslich.

Die Oximidoverbindung besitzt basische und stark saure Eigenschaften; ihre wässrige Lösung röthet Lackmus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe, auch in verdünnten Säuren ist sie leicht löslich. In ätzenden und kohlen-sauren fixen Alkalien und Ammoniak löst sich das Dioxim sehr leicht mit gelber bis tiefbrauner Farbe; beim Uebergiessen mit concentrirter Sodalösung verwandelt es sich in ein braunes Natriumsalz, das auf Zufügen von Wasser in Lösung geht. Jodmethyl addirt das Diisonitrosoketon nicht.

Beim Erwärmen der Nitrosoverbindung mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine grünliche Lösung, deren Farbe beim Verdünnen und Alkalischemachen in Gelb umschlägt. — Mit Eisenchlorid zeigt die verdünnte Lösung des Nitrosoketons eine rothbraune Färbung. Weit charakteristischer ist dagegen die Reaction mit Eisenvitriol; giebt man in die verdünnte, wässrige Lösung der Isonitrosoverbindung einen Ferrosulfatkrystall, so entsteht eine sehr intensive, schön grüne Färbung.

Das Diisonitrosotropinon wird leicht reducirt, z. B. mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink, ferner leicht oxydirt; so entfärbt es Kaliumpermanganat in alkalischer und in verdünnter schwefelsaurer Lösung augenblicklich, auch Beckmann'sche Mischung oxydirt den Körper leicht, Fehling'sche Lösung reducirt er dagegen nicht. Von Hypochloriten wird die Nitrosoverbindung sehr leicht oxydirt, wobei die gelbe Farbe der alkalischen Lösung völlig verschwindet; die Oxydation scheint so glatt zu verlaufen und der Farbenumschlag ist so exact, dass man mit unterchlorigsaurem Alkali das Diisonitrosotropinon titriren kann; 1 Molekül des letzteren beansprucht dabei 5 Atome Sauerstoff.

Bei der Einwirkung von Chromsäure konnte ein der Tropinsäure ähnliches Reactionsproduct nicht aufgefunden werden. Hingegen weist das Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure auf den Zusammenhang

mit der Pyrrolreihe hin. Digerirt man im Reagirrohr eine Probe des Nitrosoketons mit reiner Salpetersäure einige Zeit oder erwärmt man damit wenige Augenblicke, so entweicht nach dem Uebersättigen mit Alkali, neben Ammoniak, eine eigenthümlich riechende Base, die den salzsäuregetränkten Fichtenspahn intensiv röthet. Diese Beobachtung verdient Erwähnung, weil bisher<sup>1)</sup> diese Pyrrolreaction bei Substanzen der Tropingruppe nur auf pyrogenem Wege erhalten wurde. In grossem Maassstab mit Salpetersäure ausgeführte Oxydationsversuche ergaben kein brauchbares Resultat.

Das Diisonitrosotropinon wird viel schwieriger hydrolytisch verändert; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien wird es nicht oder nur wenig angegriffen; erst bei starkem Einkochen wirkt Natronlauge bei etwa 160° unter Abspaltung von reinem Ammoniak ein, wobei die intensive Farbe der Lösung verschwindet. Die Nitrosoverbindung ist als Dioxim des 1.2.3-Tropinatriketons (Tropantriens) zu betrachten, indessen gelang es mir weder mit Amylnitrit, noch mit salpetriger Säure, noch nach der Bisulfitmethode, dieses Keton aus der Oximido-Verbindung zu gewinnen; salpetrige Säure z. B. wirkt nur träge auf dieselbe ein; dabei bleibt ein grosser Theil der Substanz unverändert, während der Rest tiefgreifende Zersetzung erleidet.

#### Silbersalze des Diisonitrosotropinons.

Mit Silbernitrat giebt das Nitrosoketon in wässriger oder ammoniakalischer Lösung keinen Niederschlag, beim Wegkochen des Ammoniaks aus letzterer entstehen rothgelbe krystallinische Ausscheidungen, welche aus Gemengen des primären und secundären Salzes bestehen. (Gefunden: 39.97, 37.80, 40.86 pCt. Ag, Berechnung s. unten.)

Das primäre Silbersalz,  $C_8H_{10}N_3O_3Ag$ , lässt sich leicht in reinem Zustand gewinnen, wenn man die heisse wässrige Lösung von Diisonitrosotropinon mit einer heissen wässrigen Silberacetatlösung versetzt; die Flüssigkeit verwandelt sich in eine bräunlich-gelbe Gallerte; kocht man nun einige Augenblicke, so wird die Farbe der Flüssigkeit heller und die Gallerte verwandelt sich in schwere gelbe Flocken, die unter dem Mikroskop (bei 340-facher Vergrösserung) aus Krystallnadeln bestehend erscheinen. Bei längerem Kochen wird die Ausscheidung körnig, sodass sie sich gut auswaschen lässt. Das Silbersalz ist in Wasser auch in der Wärme fast unlöslich; es ist lichtbeständig, beim Erhitzen explodirt es; die analytische Bestimmung des Metalls geschah daher in Form von Chlorsilber.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_3O_3Ag$ .

Procente: Ag 35.53.

Gef. " " I. 35.24, II. 35.60.

<sup>1)</sup> R. Willstätter, diese Berichte 30, 733.

Die Substanz für die Analyse I war mit einem, für die zweite mit zwei Molekülen Silberacetat dargestellt; es entsteht also unter dieser Bedingung nur das primäre Salz.

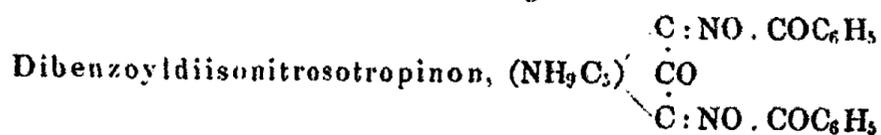
Das secundäre Silbersalz konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden. Das Diisonitrosotropinon wurde in der für 2 Mol. NaOH genau bestimmten Menge  $\frac{1}{1}$  Normalnatronlauge gelöst und mit der Lösung von 2 Mol. Silbernitrat versetzt. Da kein Niederschlag entsteht, wird die tief dunkelbraune Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet und das zurückbleibende, krystallinische Silbersalz durch Waschen mit Wasser so gut wie möglich von beigemengtem Natriumnitrat befreit; dennoch zeigte die Untersuchung des Glührückstandes nicht unbeträchtliche Verunreinigung mit Natron an. Nach dem Trocknen im Vacuum besitzt das dunkelbraune Salz tiefviolette Oberflächenfarbe.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_3Ag_2$ .

Procente: Ag 52.55.

Gef. » » 51.40, 51.44.

Obwohl zufolge der Analyse keine reine Verbindung vorlag, geht doch zur Genüge hervor, dass das Diisonitrosotropinon die Eigenschaften einer zweibasischen Säure besitzt. Dieses Ergebniss fand volle Bestätigung durch die Untersuchung von



Das Dibenzoylderivat lässt sich leicht und quantitativ darstellen durch kurz dauerndes Erwärmen im Wasserbade von Dinitrosotropinon und Benzoësäureanhydrid zum Schmelzen, sowie auch nach der Schotten-Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid und Natronlauge, sofern man jeglichen Ueberschuss von Alkali vermeidet. Man löst 1 g Dioxim in 4 g 10-procentiger Natronlauge und giebt 1.4 g Benzoylchlorid tropfenweise unter Eiskühlung und lebhaftem Schütteln zu. Die Lösung wird hierbei farblos, und es scheidet sich eine gelbliche, zähflüssige Masse aus, die bei längerem Schütteln in krystallinische Körner zerfällt.

Das Dibenzoyldiisonitrosotropinon ist in Wasser und in Alkohol unlöslich (auch in der Wärme), in Aether schwer, in Chloroform ziemlich leicht, in Eisessig in der Wärme leicht löslich; die Lösung in Eisessig ist unbeständig und erleidet beim Kochen völlige Zersetzung. Zur Reinigung für die Analyse wurde die Substanz in einem Ueberschuss von warmem (aber nicht siedendem) Eisessig gelöst und die rasch filtrirte Lösung sofort mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das Dibenzoylderivat scheidet sich nun beim Er-

kalten in gelben Flocken ab, die sich unter dem Mikroskop aus feinen langen Krystallnadeln zusammengesetzt zeigen. Schmp. 172° (unter Zersetzung).

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{19}N_3O_5$ .

Procente: C 65.18, H 4.69, N 10.37.

Gef. » » 64.85, » 5.08, » 10.61.

Das Dibenzoylderivat ist eine sehr leicht zersetzliche Substanz; durch Natronlauge wird es schon in der Kälte in einen farblosen Körper umgewandelt, der sich in Wasser namentlich beim Erwärmen leicht löst; dabei entstehen Blausäure, Ammoniak und geringe Mengen von Basen, die den salzsäuregetränkten Fichtenspahn röthen.

#### Anhydrid des Diisonitrosotropinonoxims



Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diisonitrosotropinon wurde unter verschiedenartigen Bedingungen immer das nämliche Reactionsproduct erhalten, allerdings in beträchtlich wechselnder Ausbeute, nämlich das Oxim des Dinitrosotropinons in der Form eines einfachen Anhydrids, eines Furazans. Reagirt Hydroxylamin in alkalischer Lösung mit dem Nitrosoketon, so ist die Ausbeute an Furazan unbefriedigend und das Product ist mit der schwer zu beseitigenden Ausgangsverbindung stark verunreinigt. Hingegen erhält man das Furazan rein und in einer Ausbeute von etwa 90 pCt. der berechneten Menge nach folgendem Verfahren:

Die alkalische Lösung von Diisonitrosotropinon wird zuerst über eine Stunde lang mit einem Ueberschuss von alkalischer Hydroxylaminlösung (mit etwa dem doppelten der theoretisch erforderlichen Menge) auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert und nochmals zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme beginnt aus der schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit das Furazan in prächtigen, farblosen Prismen und Nadeln auszukrystallisiren; nach völligem Erkalten wird es abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Die Reinheit erkennt man an der Farblosigkeit des Präparats, welches sich auch in Alkalien farblos auflöst, während eine Beimengung von unverändertem Nitrosoketon sich durch Gelbfärbung verräth.

Zur vollständigen Reinigung löst man das Furazan wieder in Natronlauge auf und fällt es in Form feiner, langer, seidenglänzender Nadeln mit Essigsäure aus oder man krystallisirt es aus Alkohol um, worin es sich in der Siedehitze ziemlich schwer, kalt sehr schwer löst. In Wasser ist die Substanz in der Siedehitze sehr schwer löslich,

in der Kälte so gut wie unlöslich, in Chloroform und in Aether recht schwer, in Mineralsäuren ebenso wie in Alkalien leicht löslich. Auf Lakmus und Curcuma reagirt sie neutral; die heiss bereitete, wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid Braunfärbung. Das Furazan verpufft bei ca. 185—186°.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2$ .

Procente: C 49.48, H 5.15, N 28.87.

Gef. » » 49.44, 49.62, » 5.32, 5.40, » 28.69, 28.74.

Das Chlorhydrat des Furazans fällt als schneeweisses Krystallmehl aus, wenn man die Lösung des Trioximanhydrids in heissem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure ansäuert. Das Salz ist in Alkohol auch in der Hitze beinahe unlöslich, in heisser verdünnter Salzsäure leicht, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet das Chlorhydrat krystallwasserfreie, vier- und sechseitige Tafeln, welche sich bei ca. 220° stürmisch zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 15.40.

Gef. » » 14.99, 15.12.

Benzoylderivat des Furazans, ( $C_{15}H_{14}N_4O_3$ ).

Um das Vorhandensein eines sauren Oximidorestes im Furazan nachzuweisen, habe ich dasselbe nach der Schotten-Baumann'schen Methode in sein Benzoylderivat übergeführt. Das Product der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge war ein Gemenge der Benzoylverbindung mit unverändertem Furazan und einer dritten Substanz, die auf Grund der Analysen als Product der Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Ausgangssubstanz anzusehen ist. Von Interesse ist nur das Benzoylderivat, welches in Alkohol am leichtesten löslich ist und durch fünfmaliges Umkrystallisiren rein gewonnen wurde. Diese Verbindung krystallisirt in Büscheln weicher, glänzender Nadelchen vom Schmp. 150—152°; in Wasser ist dieselbe unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem sehr leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{14}N_4O_3$ .

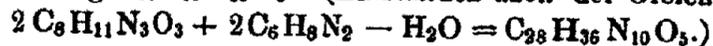
Procente: C 60.40, H 4.70, N 18.79.

Gef. » » 60.18, » 4.91, » 19.12.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinon.

Das Phenylhydrazon des Diisonitrosotropinons habe ich nicht erhalten; es entstanden vielmehr unter verschiedenen Umständen zwei complicirtere Reactionsproducte, deren Natur nicht sicher aufgeklärt werden konnte und die deshalb nur in aller Kürze erwähnt werden sollen.

Verbindung  $C_{28}H_{36}N_{10}O_5$ . (Entstanden nach der Gleichung:



Bildet sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf freies Diisonitrosotropinon. Rothgelbe sechseckige Täfelchen vom Schmp. 177—178°. In heissem Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, in Mineralsäuren und Natronlauge löslich, in letzterer mit intensiv gelber Farbe; giebt nicht die Bülow'sche Reaction.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{38}N_{10}O_5$ .

Procente: C 56.76, H 6.08, N 23.65.

Gef. » » 56.73, 56.98, » 6.54, 6.24, » 23.66.

Verbindung  $C_{28}H_{33}N_9O_4$  (?), das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diisonitrosotropinonchlorhydrat. Orangerothe Blättchen, welche bei 224—225° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Chloroform in der Wärme leicht, in heissem Eisessig sehr leicht löslich. Löst sich nicht in Natronlauge, dagegen in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Giebt mit  $FeCl_3$  und Schwefelsäure, nach Verdünnung mit Wasser, eine kirschrothe Lösung.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{33}N_9O_4$ .

Procente: C 60.11, H 5.90, N 22.54.

Gef. » » 59.92, 60.01, » 6.01, 6.06, » 22.58.

Tribrom-acetyloxy-tropinon,  $C_8H_9NOBr_3 \cdot OCOCH_3$ .

Ein 1.2.3-Triketon, das Diphenyltriketon, wurde von v. Pechmann und Neufville<sup>1)</sup> aus einem Bromderivate mittels Silberacetat dargestellt. Es sollte in Analogie hiermit nicht unversucht bleiben, ob man durch Einwirkung von Silberacetat auf das Tetrabromtropinon vom Schmp. 164°, dessen Constitution noch nicht festgestellt ist, eine halogenfreie Verbindung erhalten kann, vielleicht ein Derivat des Tropinontriketons, das aus seinem Dioxim sich nicht hat gewinnen lassen. Es zeigte sich aber, dass bei der glatt verlaufenden Einwirkung von essigsäurem Silber auf Tetrabromtropinon nur ein einziges Halogenatom mit dem Silberacetat reagirt und durch die Gruppe  $O \cdot CO \cdot CH_3$  ersetzt wird; die entstehende Verbindung ist mithin das Derivat eines Oxytropinons.

Tetrabromtropinon wird in der zwanzigfachen Menge lauwarmer Eisessigs gelöst und mit Silberacetat einige Zeit digerirt; auf Zusatz von Wasser zur abfiltrirten Lösung scheidet sich dann das Tribrom-acetyloxy-tropinon in farblosen glänzenden Nadeln aus. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer, aber nicht unbeträchtlich löslich, sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, leicht löslich in Eisessig und in Benzol. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in stark lichtbrechenden, kurzen Prismen, bei langsamem Abscheiden in durchsichtigen, quadratischen Tafeln vom Schmp. 148°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 852, und 23, 3375.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}NBr_3O_2$ .

Procente: C 27.65, H 2.76, N 55.30.

Gef. » » 27.38, » 2.58, » 55.66.

Die nämliche Verbindung entsteht auch in der Wärme und bei Anwendung eines beliebigen Ueberschusses an Silberacetat; durch längeres Kochen mit Eisessig und essigsaurem Silber wird sie unter Harzbildung zerstört.

## II. Einwirkung von Diazobenzol auf Tropinon.

Tropantriondiphenylhydrazon-Acetat,  $(C_{20}H_{21}N_5O \cdot C_2H_4O_2)$ .

Bei der Condensation von Diazobenzol mit Tropinon, welche in essigsaurer Lösung leicht stattfindet, entsteht unabhängig von den Mengenverhältnissen der Componenten das symmetrische Diphenylhydrazon des Tropinotriketons in Form seines Acetats; es greifen also 2 Moleküle Diazobenzol in derselben Weise in das Tropinonmolekül ein, wie Amylnitrit bei der Bildung von Diisonitrosotropinon.

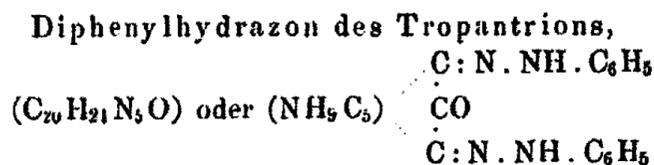
5 g Tropinon werden in 2.2 g Eisessig und 50 g Wasser gelöst; zu der mit einer Kochsalz-Eis-Kältemischung sorgfältig gekühlten Lösung giebt man unter Umrühren die kaltgehaltene Diazobenzolchloridlösung, welche aus 6.7 g Anilin (2 Mol.) frisch bereitet worden, und dann krystallisiertes essigsaures Natron in reichlicher Menge. Nachdem die Temperatur noch etwa 3 Stunden lang unter  $0^\circ$  gehalten worden, nimmt man die blutroth gefärbte Lösung, welche bereits das Reactionsproduct auszuschleiden beginnt, aus der Kältemischung, gießt die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und lässt sie etwa 15 Stunden bei Kellertemperatur stehen. In dieser Zeit verwandelt sie sich in einen dünnen Brei, welcher aus den dunkelrothen, krystallinischen Flocken des gebildeten Farbstoffacetats besteht; dasselbe lässt sich bequem absaugen und wird an der Pumpe sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, auf Thon abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ausbeute erlaubt bei diesem Process direct einen Schluss auf die Zusammensetzung des annähernd reinen (cfr. Analyse I.) Reactionsproductes; entstanden waren (im Mittel von 3 Versuchen, deren Ergebnisse hinsichtlich der Quantität wenig differirten) 11.6 g; für den Eintritt eines Diazobenzolrestes und Acetatbildung berechnet sich die theoretische Ausbeute 10.9, für die Substitution zweier Diazo-gruppen und Essigsäureaddition beläuft sich dieselbe auf 14.6; es müssen demnach 2 Mol. Diazobenzol in Reaction getreten sein und die Ausbeute beträgt dann 79.5 pCt. der Theorie.

Das Acetat ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem Alkohol leichter, aber immerhin schwer löslich, in Chloroform fast unlöslich; diese Angaben beziehen sich indessen nur auf ganz reine Substanz; viel leichter ist in Alkohol das Rohproduct.

löslich und Chloroform entzieht dem letzteren einen sehr beträchtlichen Antheil. Als bestes Verfahren zur Reinigung hat es sich nach vielen Bemühungen ergeben, den rohen Farbstoff mit etwa der fünfzigfachen Menge trocknen Chloroforms zu extrahiren, das Ungelöste von der dunkelrothen Chloroformschicht zu trennen und aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Man erhält auf diese Weise, allerdings mit beträchtlichem Verlust, den Körper in prächtigen, weichen, matt seidenglänzenden Nadelchen von purpurrother Farbe, die bei 195° (unscharf) unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{21}N_3O \cdot C_2H_4O_2$ .  
 Procente: C 64.86, H 6.14, N 17.20.  
 Gef. <sup>1)</sup> » » I. 64.46, II. 64.59, » I. 5.78, II. 6.20, » I. 17.49, II. 17.41.



Das Diphenylhydrazon erhielt ich aus seinem ungereinigten essigsauren Salz durch Lösen in heissem Weingeist und Versetzen mit der erforderlichen Menge Natronlauge; nach dem Erkalten schied sich das Phenylhydrazon als bordeauxrothes Pulver ab, welches gründlich ausgewaschen wurde. Durch Ausfällen (für Analyse I) aus alkoholischer Lösung mit Wasser und durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (für Analyse II) wurde die Substanz zwar nicht in schönen Krystallen, aber doch in reinem Zustand gewonnen, in Form von Flocken, welche aus bläulich dunkelrothen Rosetten mikroskopischer Nadeln und Spiesse bestanden. Schmp. 130° (unter Zers., schon vorher erweichend).

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{21}N_3O$ .  
 Procente: C 69.16, H 6.05, N 20.17.  
 Gef. » » I. 68.78, II. 68.84, » I. 5.72, II. 5.99, » I. 20.59, II. 20.48.

Eine schöne Krystallisation des Diphenylhydrazons mit einem Molekül Krystallchloroform wurde zufällig einmal erhalten, als eine Portion des essigsauren Salzes mit einem Gemisch von Chloroform mit absolutem Alkohol gekocht wurde, worin es sich langsam, aber leicht auflöste. Die filtrirte Lösung erstarrte nach mehrtägigem Stehen in einem kühlen Raum zu einem dünnen Brei, welcher aus leuchtend hellrothen, ziemlich langen und dünnen Nadeln zusammengesetzt war und nach eintägigem Liegen an der Luft analysirt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{21}N_3O \cdot CHCl_3$ .  
 Procente: C 54.00, H 4.72, Cl 22.83.  
 Gef. » » 53.84, » 4.79, » 22.38.

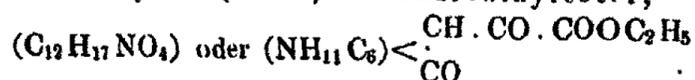
<sup>1)</sup> Material für Analyse I war Rohproduct, für Analyse II zweimal aus Alkohol umkrystallirt.

Hingegen verwandelte feuchtes Chloroform das Acetat bei längerem Kochen in das Chlorhydrat des Diphenylhydrazons, wie die Halogenbestimmung des Productes erkennen liess. (Gef. Cl 9.02, 9.15 pCt., ber. 9.26 für  $C_{20}H_{21}N_3O \cdot HCl$ .)

Das Diphenylhydrazon des Tropintri ketons ist ein Farbstoff, welcher auf Wolle mit orangerother Farbe geht. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem leicht, in Chloroform und in Essigester sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser auch bei Siedetemperatur unlöslich, in kochender Natronlauge nicht unbeträchtlich löslich. Mit conc. Mineralsäuren zeigt es ebensolche Färbungen, wie das analoge symmetrische Diphenylhydrazon des Mesoxaldehyds nach v. Pechmann und Jenisch<sup>1)</sup>; es löst sich nämlich in conc. Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter, in Salzsäure mit röthlich violetter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe weinroth.

### III. Condensation von Tropinon mit Oxalester.

Tropinon(mono)oxalsäureäthylester,



Während bei der Einwirkung von Aldehyden, sowie von Amylnitrit und von Diazobenzol auf Tropinon nur Derivate sich haben auffinden lassen, die durch Substitution zweier Methylengruppen entstehen, gelang die schrittweise, zweimalige Substitution mit Hilfe von Oxalester, also die Gewinnung von Tropinonmono- und -Di-oxalester. Dieses Resultat entsprach den auf die Analogie des Tropin ketons mit Aceton gegründeten Erwartungen; denn bekanntlich erhielten Claisen und Stylos aus Aceton mit Oxalester und Natriumäthylat Acetonoxalester und erst jahrelang nach dessen Auffindung gelang es Claisen, durch energische Condensation des ersteren Reactionsproductes mit Oxalester den Acetondioxalester aufzubauen und damit die Synthese der Chelidonsäure zu vollenden. Die völlige Analogie bei dieser Reaction stellt das Tropinon dem Aceton näher, als etwa dem Dibenzylketon, welches nach L. Claisen und Th. Ewan<sup>2)</sup> mit Oxalester sich zum Diphenyltriketocyclopentan condensirt; ein mit letzterem correspondirendes Condensationsproduct aus Tropinon war nämlich nicht zu beobachten.

Viele anfangs erfolglose Condensationsversuche mit Tropinon haben als unerlässliche Bedingung die Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit erkennen lassen; während man bei Anwendung von ein wenig feuchtem Material entweder gar kein Condensationsproduct oder nur eine minimale Ausbeute bekommt, gewinnt man den Tropinonoxalester in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3255.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1353, und Ann. d. Chem. 284, 245.

reinem Zustand und einer Ausbeute von etwa 60 pCt. der Theorie (gemäss 3 Versuchen) unter folgenden Bedingungen:

Tropinon wird durch Trocknen in ätherischer Lösung mit frisch geschmolzenem Kali und durch Destillation im Vacuum <sup>1)</sup> gereinigt; absoluter Alkohol wird frisch getrocknet. Man löst in einem Kolben mit Rückflusskühler, welcher mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist, 4.6 g (2 Atome) <sup>2)</sup> Natrium in 70 ccm Alkohol und fügt unter Eiskühlung das Gemisch von 14.6 g Oxalsäurediäthylester (1 Mol.) und 13.9 g (1 Mol.) Tropinon durch das Kühlrohr hinzu, aus einem Gefäss, welches mit 10 ccm absolutem Alkohol nachgespült wird. Die Flüssigkeit, welche sich anfangs gelb, dann fluorescirend braungelb färbt, wird etwa 15 Stunden lang sich selbst überlassen, dann mit 200 ccm Wasser versetzt, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Ammoniumsulfat gesättigt. Dabei scheidet sich die braun gefärbte alkoholische Schicht ab, welche nach dem Verdünnen mit ziemlich viel Aether nichts vom gewünschten Reactionsproduct erhält und beseitigt wird. Dann extrahirt man die wässrige, mit dem schwefelsauren Ammon versetzte Lösung sechs Mal mit viel Chloroform, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat die Chloroformlösung, filtrirt und concentrirt dieselbe auf ein geringes Volumen und versetzt sie mit dem doppelten Volumen absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit erstarrt alsdann zu einem prächtigen, schneeweissen Krystallbrei; nach dem Absaugen und Waschen mit wasserfreiem Alkohol und Aether erhält man das Condensationsproduct in durchaus reinem Zustand (etwas über 14 g).

Bei Anwendung einer etwas grösseren Menge (etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol.) Oxalester lässt sich die Ausbeute noch vermehren; aber in diesem Falle ist das Präparat stark gelb gefärbt, also weniger rein; es enthält Tropinondioxalester.

Der Tropinonmonooxalester ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol leicht, in heissem Aethylalkohol schwer, in kaltem sehr schwer, ebenso in Essigester, Aceton und Benzol sehr schwer, in Chloroform und in siedendem Xylol ziemlich leicht, in kaltem Xylol sehr schwer löslich, in Aether fast unlöslich. Aus Methylalkohol krystallisirt er in rautenförmigen Blättern, aus Xylol in schönen Büscheln von Prismen; beim Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol scheidet sich der Tropinonoxalester langsam aus, in farblosen, stark lichtbrechenden, meist sechsseitigen Täfelchen. Schmilzt scharf bei  $169.5^{\circ}$  unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> Zur Ergänzung der früheren Angaben diene: Tropinon siedet unter 40 mm Druck bei  $125^{\circ}$ , unter 25 mm Druck bei  $113^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von 2.3 g (1 Atom) Natrium wurde eine etwas geringere Ausbeute erzielt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{17}NO_4$ .  
 Procente: C 60.25, H 7.11, N 5.86.  
 Gef. » » 60.01, 60.15, 60.14, » 7.25, 7.27, 7.18, » 5.96, 6.05.

Tropinonoxalester giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid sehr intensive dunkelkirschrothe Färbung. Beim Kochen des Esters mit Eisessig und Natriumacetat tritt Braunfärbung auf. Mit Benzaldehyd und Salzsäure liefert er ein Condensationsproduct, mit Amylnitrit und Chlorwasserstoff eine Isonitrosoverbindung. Von den Salzen des Esters soll nur ein besonders charakteristisches erwähnt werden.

Das Platindoppelsalz des Tropinonoxalesters. Wenn man Tropinonoxalester unter Kühlung in concentrirter Salzsäure löst und dann Platinchlorid hinzufügt, so scheidet sich sofort das platinchlorwasserstoffsäure Salz als ziegelrother Niederschlag aus, welcher sich unter dem Mikroskop aus Büscheln vierseitiger Blättchen zusammengesetzt zeigt; derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich und lässt sich nicht umkrystallisiren, da er beim Erwärmen mit Wasser äusserst leicht Zersetzung erleidet. Das Salz, welches in lufttrocknem Zustaud zur Analyse gebracht wurde, enthält 3 Moleküle Krystallwasser, die über Schwefelsäure vollständig abgegeben werden. Schmilzt unter Zersetzung bei  $194-195^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $(C_{12}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ .  
 Procente:  $H_2O$  5.73.

Gef. » » 5.38, 5.50.

Ber. für  $(C_{12}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

Procente: Pt 21.96.

Gef. » » 21.98, 22.04.

Erwärmt man das Platindoppelsalz mit Wasser, so tritt unter Gasentbindung Zersetzung ein, die nach kurzem Kochen vollständig ist. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt allmählich das wohlbekannte, leicht lösliche, platinchlorwasserstoffsäure Tropinon in orange-rothen, körnigen, flächenreichen, pyramidalen Krystallen, deren Identität durch die Analyse Bestätigung fand.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_{13}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.34.

Gef. » » 28.43, 28.21.

Tropinonoxalsäure-Chlorhydrat,  $(C_{10}H_{13}NO_4 \cdot HCl)$ .

Kocht man den Tropinonoxalester kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure und dampft dieselbe zum grossen Theil ab, so krystallisirt nach dem Erkalten ein Chlorhydrat in Form von Büscheln glänzender farbloser Blättchen aus; dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Weingeist in sternförmig gruppirten, glänzenden Prismen aus, die bei  $194^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Das Chlorhydrat zeigt dieselbe

Eisenchloridfärbung wie Tropinonoxalester, giebt aber keinen Niederschlag mit Platinchlorid. Der Analyse zufolge liegt das salzsaure Salz der Tropinonoxalsäure vor.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}NO_4 \cdot HCl$ .

Procente: C 48.48, H 5.66, Cl 14.34.

Gef. » » 48.66, » 5.79, » 14.30.

Isonitrosotropinonoxalsäure, ( $C_{10}H_{12}N_2O_5$ )

CH . CO . COOH

oder  $(NH_2C_5)$  CO

C : N . OH

Das Verhalten des Tropinonoxalesters gegen Amylnitrit und Salzsäure bestätigt das Vorhandensein einer dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Es entsteht nicht etwa eine tertiäre Nitrosoverbindung, sondern ein Isonitrosoderivat des Esters, welches indessen, wie auch andere Abkömmlinge des Tropinonoxalesters, ungewöhnlich leicht veränderlich ist und durch sehr leicht stattfindende Verseifung in die freie Isonitrosotropinonoxalsäure übergeht.

Tropinonoxalester wird mit der molekularen Menge Amylnitrit in wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung mit der sechsfachen Menge einer bei 0° gesättigten Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Eisessig versetzt; nach einigen Stunden scheiden sich hellgelbe Prismen und Nadeln ab; nach längerem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird.

Dieses Reactionsproduct ist so veränderlich, dass es nicht analysirt werden konnte. In frisch bereitetem Zustande ist es in Wasser leicht, in siedendem Alkohol sehr leicht löslich; mit Eisenchlorid giebt es Braunfärbung, in Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe, wie Diisonitrosotropinon.

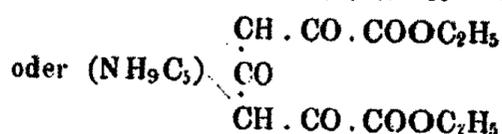
Löst man das frisch bereitete Präparat in Wasser und filtrirt die kalt gesättigte Lösung, so scheidet dieselbe allmählich beim Stehen in der Kälte, beim Erhitzen sehr rasch eine veränderte Isonitrosoverbindung in gelben Flocken aus; dieselbe ist nun in Wasser sehr schwer, in Alkohol unlöslich, aber ebenfalls mit gelber Farbe in Alkalilauge löslich und wird zur Analyse aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure abgeschieden; die körnig-krystallinische Ausscheidung zeigt bei starker Vergrößerung oktaëderähnliche Formen.

Eine gleiche Umwandlung, wie bei der Einwirkung von Wasser, erleidet die primär entstehende Isonitrosoverbindung beim Liegen an der Luft.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}N_2O_5$ .

Procente: C 50.00, H 5.00, N 11.66.

Gef. » » 50.38, » 5.38, » 11.40.

Tropinondioxalester, (C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>)

Bei der Condensation von Tropinonoxalester mit Oxalester muss, wie bei der Darstellung des Ersteren, unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet werden.

5 g Tropinonmonooxalester (1 Mol.) werden in 6 g (dem doppelten der für 1 Mol. berechn. Menge) Oxalester durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, dann giebt man unter guter Kühlung 2.9 g (d. i. 2 Mol.) alkoholfreies Natriumäthylat hinzu; es tritt augenblicklich unter starker Erwärmung und Braunfärbung eine lebhaft Reaction ein. Nach mehrstündigem Stehen fügt man Wasser und Aether hinzu, beseitigt rasch die ätherische Schicht und säuert dann sofort die alkalische Lösung mit Essigsäure schwach an; nun scheidet sich der Tropinondioxalester als ein schön gelber Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. (Ausbeute 3 g, wahrscheinlich verbesserungsfähig.)

Der Tropinondioxalester ist in Wasser beinahe unlöslich, in absolutem Alkohol und in Methylalkohol bei Siedetemperatur schwer, in der Kälte sehr schwer, in Aether recht schwer, in Chloroform schwer löslich. Aus Aethylalkohol umkrystallisirt, bildet der Ester prächtige, gelbe, durchsichtige Prismen, aus Holzgeist krystallisirt er langsam in pleochromatischen, gelben, scharf ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Tafeln. Schmp. (unter Zersetzung) 176°.

Analyse: Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>.

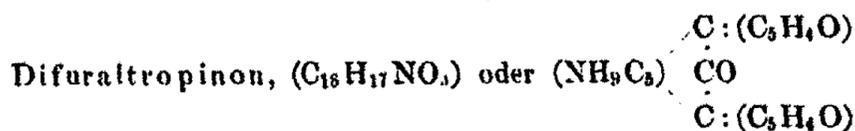
Procente: C 56.64, H 6.19, N 4.13.

Gef. » » 56.78, 56.69, » 6.55, 6.30, » 4.54, 4.32.

In wässriger Suspension oder noch besser in alkoholischer Lösung gibt der Tropinondioxalester eine sehr intensive, schön smaragdgrüne Färbung.

In Säuren löst sich der Tropinondioxalester leicht, ohne beispielsweise durch Salzsäure eine Umwandlung zu erleiden, die der Ueberführung von Acetondioxalester (Xanthochelidonsäureester) in das Pyronderivat Chelidonsäure entspräche. Wohl scheint indessen der Tropinondioxalester eine solche Veränderung bei der Einwirkung von Alkalilauge, worin er sich mit gelber Farbe auflöst, zu erfahren und auch in analoger Weise wie der Acetondioxalester mit Aminen zu reagiren. Durch Einwirkung von Ammoniak, Methylamin u. a. auf Tropinondioxalester habe ich farblose, schön krystallisirte Verbindungen dargestellt, deren Studium ich in Folge Materialmangels noch nicht zu Ende führen konnte.

## IV. Condensation von Tropinon mit Aldehyden.



Furfurol und Tropinon verbinden sich leicht unter Wasseraustritt, doch lässt sich die Condensation nicht nach dem Verfahren bewerkstelligen, welches für die Darstellung von Dibenzaltropinon den Vorzug verdient; beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas entsteht aus dem Gemisch von Furfurol und Tropinon selbst bei stärkster Kühlung sofort eine schwarze, asphaltähnliche, steinharte Masse. Glatz verläuft hingegen die Reaction bei Anwendung von Natriumäthylat. — 4.9 g alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) werden mit 50 ccm wasserfreiem Aether überschichtet und unter sorgfältiger Kühlung und Umschütteln langsam die Lösung von 5 g Tropinon (1 Mol.) und 7 g Furfurol (2 Mol.) in 50 ccm Aether hinzugefügt. Alsbald findet die Einwirkung statt; am Boden der sich anfangs röthlich, dann braun und schliesslich grün färbenden Flüssigkeit setzt sich ein dunkelgefärbtes, krystallinisches Reactionsproduct ab. Zur Isolirung fügt man Wasser hinzu und hebt die braungelbe, ätherische Schicht ab, welche einen kleinen Theil der entstandenen Verbindung gelöst enthält und beim Eindampfen auskrystallisiren lässt. Die Hauptmenge befindet sich angelöst in der tiefvioleiten wässrig-alkalischen Flüssigkeit und wird durch Absaugen und Waschen mit Wasser als schmutzig-grünlichgelbe, krystallinische Masse gewonnen (Ausbeute 7.5 g).

Bei Anwendung einer geringeren Quantität Furfurol, z. B. aus molekularen Mengen der Componenten, habe ich nach dem beschriebenen Verfahren nur das nämliche Product, Difuraltropinon, bekommen.

Das Difuraltropinon wurde völlig gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist; es krystallisirt daraus in schönen Prismen und Spiessen von kanariengelber Farbe. Schmp. 138°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ .

Procente: C 73.22, H 5.76, N 4.75.

Gef. » » 72.88, 73.10, » 5.87, 5.83, » 5.04, 4.98.

[Ber. für Monofuraltropinon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ : C 71.89, H 6.91, N 6.45.]

Die Substanz ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, in kaltem Wasser unlöslich, in Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Benzol, Aceton und Essigester leicht, in Aether ziemlich schwer, in heissem Ligroin schwer löslich; aus letzterem Solvens krystallisirt das Difuraltropinon in vierseitigen, pleochromatischen Tafeln.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv kirschvioletter Farbe; auf Zusatz von Wasser entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die zu einem Brei haarfeiner, glänzender Nadelchen (Sulfat des

Difuraltropinons) erstarrt. Mit conc. Salzsäure giebt es Rothfärbung. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf. Es addirt Brom und entfärbt in Eisessiglösung Kaliumpermanganat momentan in grosser Menge.

Das Difuraltropinon zeigt grosse Aehnlichkeit mit Furfurolcondensationsproducten anderer Ketone (Difurfuralaceton, Difurfuralcyclopentanon), andererseits auch mit dem Dibenzaltropinon. Zum Unterschied von der letzteren, analog constituirten und ebenfalls gelb gefärbten Substanz, welche sich nicht mit der Faser verbindet, ist es ein Farbstoff, welcher Wolle schön grünstichig gelb färbt.

Das Difuraltropinonchlorhydrat krystallisirt in Büscheln gelber Prismen aus, wenn man die warme alkoholische Lösung des Difuraltropinons mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Es ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich, in heissem absolutem Alkohol schwer, in kaltem sehr schwer löslich. Umkrystallisirt bildet es Bündel gerade abgestumpfter, mikroskopischer Prismen, welche unter Zersetzung bei 237—238° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 10.71.

Gef. » » 10.86.

Jodmethylat von Difuraltropinon,  $C_{15}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$ .

Das Jodmethylat wurde für die Analyse dargestellt, da sein Jodgehalt den Eintritt zweier Furfurolreste in das Tropinon noch sicherer zu erkennen giebt, als die Analyse des Ketons selbst.

Die Lösung von Difuraltropinon in Benzol verwandelt sich auf Zusatz von Jodmethyl rasch in einen Brei goldgelber, glänzender Blätter. Das Jodmethylat ist in Wasser sowie in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, sehr schwer in der Kälte löslich; aus Wasser umkrystallisirt, bildet es schöne, krystallwasserfreie, pleochromatische, gelbe Täfelchen mit rautenförmigen Flächen. Er schmilzt unter Zersetzung bei 281°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}NO_3 \cdot CH_3J$ .

Procente: J 29.06.

Gef. » » 28.94, 28.90.

Beim Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sich das Jodmethylat sofort unter Harzbildung.

Bildung von Dibenzaltropinon aus Tropinon und Benzaldehyd mit verdünnter Natronlauge.

Um dem Einwand (cfr. theoretischer Theil) zu begegnen, dass sich bei der Darstellung von Dibenzaltropinon<sup>1)</sup> unter dem Einfluss des gasförmigen Chlorwasserstoffs eine tiefgreifende Reaction statt der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30. 731.

zu erwartenden, einfachen Condensation vollziehe, habe ich mich bemüht, die nämliche Verbindung mit Hilfe eines möglichst gelinde wirkenden Condensationsmittels zu gewinnen. In der That hat es sich nicht nur herausgestellt, dass dasselbe Dibenzaltropinon — wenn auch gewöhnlich nicht als Hauptproduct — bei der Einwirkung von Benzaldehyd und alkoholfreiem Natriumäthylat oder alkoholischer Natriumäthylatlösung auf Tropinon entsteht, sondern es gelang auch bei Anwendung ganz verdünnter Natronlauge, das nämliche Condensationsproduct darzustellen. Hingegen blieben Bemühungen, ein Monobenzaltropinon zu isoliren, erfolglos, wenn es auch den Anschein gewann, dass letzteres dem mit Natronlauge gewonnenen Dibenzaltropinon in geringer Quantität beigemischt ist.

5 g Tropinon und 3.5 g Benzaldehyd (d. i. etwas weniger, als die für 1 Mol. berechnete Menge) werden in einer Stöpselflasche mit  $\frac{1}{4}$  L Wasser übergossen und mit 5 g 10-procentiger Natronlauge sowie mit 75 ccm Alkohol versetzt, wodurch ein Theil vom Benzaldehyd in Lösung gebracht wird. Schüttelt man die Flasche kurze Zeit gut durch, so tritt starke, milchige Trübung ein, und es scheidet sich ein gelbliches, zähes Oel aus; dasselbe besteht, wie die Untersuchung einer Probe ergab, aus dem Gemisch vom Reactionsproduct und ungelöstem Benzaldehyd, und erstarrt nach mehrstündigem Stehen und häufigem Umschütteln zu gelben Krystallnadeln. Nach eintägigem Stehen vermehrte sich die Ausscheidung, welche 4.5 g betrug, nicht mehr; sie wurde abfiltrirt, mit Wasser<sup>1)</sup> sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen ohne irgend welche weitere Reinigung analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{21}NO$ . Proc.: C 83.81, H 6.67, N 4.45.  
 »  $C_{15}H_{17}NO$ . » » 79.29, » 7.49, » 6.17.  
 Gef. » » 83.20, » 6.81, » 4.79.

Die Analyse stimmte also, wenn auch natürlich durchaus nicht scharf, auf Dibenzaltropinon: es lag indessen keine reine Substanz vor, denn das Präparat schmolz unscharf von 125—140° und zeigte erst nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 152° des Dibenzaltropinons mit allen übrigen Kriterien der Reinheit; die Zusammensetzung wurde dann noch durch Analyse des Jodmethylats bestätigt.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{21}NO \cdot CH_3J$ .  
 Procente: J 27.79.  
 Gef. » » 27.98.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen des so gewonnenen Dibenzaltropinons war es nicht möglich, ein Monobenzalderivat zu isoliren.

<sup>1)</sup> Es wurde absichtlich nicht mit Alkohol ausgewaschen, um etwa beigemishtes Monobenzaltropinon nicht zu beseitigen und die Zusammensetzung des Rohproductes nicht zu beeinflussen.

Condensation von Tropinon und Benzaldehyd mit Hilfe von Natriumäthylat.

In der Absicht, ein Monobenzalderivat des Tropinons darzustellen, habe ich die Condensation mittels Natriumäthylat untersucht; indessen entsteht hierbei ausser Dibenzaltropinon nur noch eine Verbindung, welche durch Eingreifen von zwei Benzaldehydmolekülen in das Tropinon unter Abspaltung von einem einzigen Molekül Wasser gebildet wird und als ein Diphenyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyrinderivat des Tropinons anzusprechen ist.

3.5 g (1 Mol.) alkoholfreies Natriumäthylat habe ich mit 35 cem wasserfreiem Aether übergossen und unter Kühlung und Schütteln mit der Lösung von 7 g (1 Mol.) Tropinon und 5.3 g (1 Mol.) Benzaldehyd in 35 cem Aether versetzt. Es trat eine ziemlich lebhaftere Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmte sich und färbte sich zuerst braun, dann grün und schliesslich schön stahlblau unter Ausscheidung eines festen Reactionsproductes. Nach eintägigem Stehen wurde die Masse mit Wasser gut durchgeschüttelt und die braungelb gefärbte ätherische Schicht abgehoben. Ungelöst blieb in der wässrig-alkalischen Flüssigkeit eine krystallinische Substanz (etwa 1 g), in der ich leicht Dibenzaltropinon erkennen konnte; es war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein (Schmp. 152°). Auch aus der ätherischen Lösung schied sich nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat und Concentriren Dibenzaltropinon in nicht unbeträchtlicher Menge ab, und um die letzten Antheile zu entfernen, musste der nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibende, bräunlich gefärbte Syrup wiederholt mit etwas Sprit angerührt und einige Tage lang in der Kälte aufbewahrt werden. So lange in dem öligen Product noch Dibenzaltropinon, wenn auch nur spurenweise, vorhanden war, liess sich dies mit alkoholischer Salzsäure leicht nachweisen durch die Bildung seines charakteristischen, in Alkohol sehr schwer löslichen Chlorhydrats.

Nach völliger Beseitigung von Dibenzaltropinon blieb das Hauptproduct der Condensation (bei mehreren Versuchen zwischen 4 und 7 g) als zäher Syrup zurück, welcher nur durch Behandeln mit Wasser unter Aufnahme von Krystallwasser krystallisirt erhalten werden konnte, nämlich entweder direct durch Verreiben mit Wasser, worin die Substanz unlöslich ist, oder durch Auflösen in verdünnten Mineralsäuren und Ausfällen mit Natronlauge. Man erhält den Körper auf diese Weise in Form von Flocken, in denen man bei starker Vergrösserung die Umrisse unscharf begrenzter Krystallblättchen erkennen kann; auch nach der Reinigung durch wiederholtes Ausfällen war die Substanz matt gelblich gefärbt, doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, dass diese Färbung auf einer Verunreinigung beruhte, da alle Versuche, den Körper umzukrystallisiren, scheiterten. Die Untersuchung der

wenig einladenden Substanz beschränkte sich deshalb auf die notwendigen Ermittlungen, um zu zeigen, dass kein Monobenzalderivat vorlag.

Der Körper enthält nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, welches bei zweistündigem Erwärmen auf  $70^\circ$  abgegeben wurde; bei andauerndem etwas höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei ca.  $115^\circ$  unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{23}NO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Procente:	H <sub>2</sub> O 2.63,	C 77.19,	H 7.02,	N 4.09.
Gef.	» » 2.44, 2.25,	» 76.88, 76.92,	» 7.39, 7.33,	» 4.46.

Charakteristisch, zum Unterschiede vom Dibenzaltropinon, ist das Verhalten des Hydropyronderivates gegen Salzsäure: es löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf mit blutrother Farbe, die beim Verdünnen nicht verschwindet; auch mit verdünnter Salzsäure giebt es eine kirschrothe Lösung.

In wasserfreiem Zustand ist die Verbindung in den üblichen organischen Solventien sehr leicht löslich, in krystallinischem Zustand löst es sich in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwer und langsam auf.

Eine sichere Bestätigung für die angenommene Zusammensetzung ergab die Untersuchung des

Jodmethylats, da die Bestimmung des Jodgehalts darin die Grösse des Moleküls erkennen lässt und zeigt, dass ein Additionsproduct von Monobenzaltropinon hier nicht vorliegen kann.

Fügt man zur ätherischen Lösung des wasserfreien Hydropyronderivats Jodmethyl, so findet in wenigen Minuten quantitative Bildung des Jodmethylats statt, das sich als gelblicher Niederschlag, bestehend aus mikroskopischen Krystallblättchen, abscheidet.

In kaltem Wasser ist das Jodmethylat fast unlöslich, leicht löslich in siedendem, es tritt aber beim Kochen des Jodmethylats mit Wasser leicht Zersetzung ein; dagegen lässt es sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und wird dadurch in faserigen Aggregaten von Prismen erhalten, die bei  $186-187^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{23}NO_2 \cdot CH_3J$ .

Procente: C 58.11, H 5.47, J 26.74.

Gef. » » 57.72, » 5.73, » 26.46.

Am Schlusse dieser Mittheilung möchte ich der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt, die nicht ermüdete, mich mit werthvollem Alkaloidmaterial zu versorgen, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

477. Holland Crompton: Der Einfluss der Molekular-Association auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes und den osmotischen Druck von Lösungen.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Traube.)

Angenommen, wir haben ein Lösungsmittel, dessen Gefrierpunkt  $T$  (abs. Temperatur), dessen latente Schmelzwärme pro Grm.  $r$  und dessen Dichte  $D$  ist. Mit Hilfe desselben soll eine Lösung hergestellt werden, welche 1 Gramm-Molekül im Liter enthält und welche einen Gefrierpunkt  $T - E'$  (abs. Temp.) hat. Nach dem Vorgange von van't Hoff soll 1 ccm des Lösungsmittels bei der Temperatur  $T$  aus der Lösung durch eine halb durchlässige Membran entfernt werden. Die Arbeitsleistung wird  $PV$  sein, wo  $P$  der osmotische Druck und  $V$  das abgetrennte Volum ist. Entziehen wir jetzt die Wärmemenge  $rD$  dem Systeme, so erstarrt das Vol.  $V$  des Lösungsmittels. Wenn wir dann das System auf  $T - E'$  abkühlen, das erstarrte Lösungsmittel mit der Lösung vereinigen, den erstarrten Theil schmelzen und dann die Temperatur wieder auf  $T$  steigern, so haben wir einen vollkommenen Kreis beschrieben. Bei Anwendung der wohlbekannten thermodynamischen Gleichung erhalten wir dann:

$$\frac{PV}{rD} = \frac{E'}{T} \text{ oder } PV = \frac{E' r D}{T} \dots \dots (1).$$

Nun habe ich kürzlich <sup>1)</sup> gezeigt, dass  $\frac{rD}{T} = \text{const.} \frac{x}{a}$ , wo  $x$  der Associationsfactor der Flüssigkeit,  $a$  der ihres Dampfes ist und die Constante den Werth 0.099 hat. Daher wird aus (1):

$$PV = 0.099 \cdot E' \cdot \frac{x}{a}.$$

Und wenn wir ferner mit van't Hoff annehmen, dass  $PV = RT$ , wo  $R$  in dem vorliegenden Falle den Werth 0.00198 haben würde, so erhalten wir endlich:

$$\frac{E'}{T} = 0.02 \frac{a}{x} \dots \dots \dots (2).$$

Um dieses Resultat mit den experimentellen Daten zu vergleichen, können wir, mit nur geringer Abweichung,  $\frac{E}{10D}$  für  $E'$  setzen, wo  $E$  die nach Raoult'scher Methode gemessene Gefrierpunktserniedrigung vorstellt. So erhält man:

$$\frac{E}{DT} = 0.2 \cdot \frac{a}{x}$$

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. 1897, 71, 925.

oder, wenn die Flüssigkeit keine associirten Moleküle enthält, was ich dem Vorschlage Armstrong's folgend, mit »monomolekular« bezeichnet habe,

$$\frac{E}{DT} = 0.2.$$

Um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen, muss ein Vergleich monomolekularer mit associirten Flüssigkeiten angestellt werden. Unglücklicher Weise ist aber die grosse Mehrheit der Flüssigkeiten noch nicht mit solchen Methoden geprüft worden, welche zu einer Bestimmung ihres Molekulargewichtes führen. Andererseits aber lassen die mit den üblichen Methoden<sup>1)</sup> bisher erhaltenen Resultate natürlicher Weise gewisse Verallgemeinerungen zu, welche hier angenommen sind. So werden die Kohlenwasserstoffe, ihre einfachen Halogen-Derivate, die Ester, Aether, die secundären und tertiären Amine als monomolekular betrachtet. Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe übt den grössten Einfluss bei der Bestimmung der Association in Flüssigkeiten aus, und daher werden alle Hydroxyl-Verbindungen als associirte angesehen. Die Amidogruppe scheint einen ähnlichen Einfluss, aber in bedeutend geringerem Maasse, als die Hydroxylgruppe, auszuüben; Ketone und Nitroderivate scheinen in der Regel associirt zu sein. Diese Verallgemeinerungen sind bei Aufstellung der folgenden Tabelle befolgt worden, welcher wohlbekannte experimentelle Daten zu Grunde liegen:

#### Monomolekulare Verbindungen.

	E	D	T	E/DT	$\frac{x}{a}$
Benzol . . . . .	49	0.887	278.5	0.198	1.01
Paraxylol . . . . .	43	0.860	289.0	0.173	1.16
Naphtulin . . . . .	70	0.978	352.0	0.203	0.98
Diphenyl . . . . .	82	0.996	343.2	0.240	0.83
Diphenylmethan . . . . .	67	1.000	299.0	0.224	0.89
Phenanthren . . . . .	120	1.063	369.2	0.306	0.65
Aethylendibromid . . . . .	118	2.192	280.9	0.192	1.04
Bromoform . . . . .	144	2.850	280.8	0.180	1.11
Parabromtoluol . . . . .	82	1.380	289.5	0.205	0.98
Chloral-Alkoholat . . . . .	78	1.250	319.2	0.195	1.03
Stearin . . . . .	51	0.924	328.6	0.168	1.19
Veratrol . . . . .	64	1.086	288.0	0.205	0.98
Anethol . . . . .	62	0.989	293.1	0.214	0.93
Dimethylanilin . . . . .	58	0.970	272.5	0.224	0.89
Diphenylamin . . . . .	88	1.070	323.2	0.254	0.81
Azobenzol . . . . .	82	1.048	342.1	0.229	0.87

<sup>1)</sup> vgl. Traube, diese Berichte 1887, 30, 265.

## Associirte Verbindungen.

	E	D	T	E/DT	$\frac{x}{a}$
Wasser . . . . .	18.5	1.000	273.0	0.068	2.95
Ameisensäure . . . . .	27.7	1.253	280.1	0.079	2.53
Essigsäure . . . . .	39	1.053	289.9	0.128	1.57
Caprinsäure . . . . .	47	0.935	303.0	0.166	1.21
Laurinsäure . . . . .	44	0.874	316.4	0.159	1.26
Palmitinsäure . . . . .	44	0.853	328.0	0.157	1.27
Stearinsäure . . . . .	44	0.845	337.0	0.158	1.26
Crotonsäure . . . . .	61	1.010?	340.4	0.177	1.13
Benzoësäure . . . . .	78	1.082	395.8	0.182	1.10
Phenylpropionsäure . . . . .	89	1.071	322.0	0.258	0.78
Aethyl . . . . .	62	0.817	319.9	0.237	0.84
Phenol . . . . .	74	1.065	312.0	0.223	0.90
Parakresol . . . . .	74	1.025	309.0	0.234	0.86
Thymol . . . . .	83	0.950	321.2	0.272	0.73
Parabromphenol . . . . .	107	1.60?	336.0	0.199	1.00
Resorcin . . . . .	65	1.179	383.1	0.244	1.39
Acetoxim . . . . .	55	0.902	372.4	0.183	1.09
Anilin . . . . .	59	1.045	265.0	0.212	0.94
Paratoluidin . . . . .	52	0.970	315.5	0.170	1.14
$\alpha$ -Naphthylamin . . . . .	78	1.100	320.1	0.222	0.90
Urethan . . . . .	50	1.060	321.7	0.147	1.36
Urethylan . . . . .	44	1.124	323.0	0.121	1.65
Acetophenon . . . . .	56	1.029	292.5	0.186	1.08
Benzophenon . . . . .	95	1.215	321.1	0.243	0.82
Nitrobenzol . . . . .	70.7	1.210	278.3	0.210	0.95

Die Werthe von  $\frac{x}{a}$  in der letzten Columne sind erhalten bei der Division von 0.2 durch  $\frac{E}{DT}$ . Da  $a$  in den meisten Fällen der Einheit entspricht, so können die Zahlen dieser Columne als Maass für den Werth von  $x$  gemäss der gegebenen Ableitung angesehen werden. Wenn man die gewöhnlich ziemlich weiten Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Werte von  $E$  in Betracht zieht, so muss nach meiner Meinung zugegeben werden, dass eine Bestätigung der Voraussetzungen erreicht ist. Dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes von dem Grade der Association des Lösungsmittels beeinflusst wird, kann demnach kaum bezweifelt werden.

Es muss indessen bemerkt werden, dass eine grosse Anzahl wahrscheinlich associirter Verbindungen Werthe für  $\frac{x}{a}$  geben, welche nicht weit von der Einheit entfernt sind, und dass diese Verbindungen demnach in ihren Werthen für  $\frac{E}{DT}$  nur wenig von monomolekularen Verbindungen abweichen. Die Zahl dieser Verbindungen ist gross genug,

um sich die Möglichkeit vorzustellen, dass selbst bei associirten Verbindungen der Werth von  $\frac{E}{DT} = 0.2$  ist, und dass demnach in Wirklichkeit keine Differenz zwischen monomolekularen und associirten Verbindungen in dieser Hinsicht besteht. Einer solchen Ansicht scheint zunächst das Verhalten von Wasser und einigen anderen Verbindungen vollkommen zu widersprechen, doch glaube ich, dass sie trotzdem gerechtfertigt ist und zwar aus folgenden Gründen:

Nehmen wir Gleichung (1), in welcher  $V$  den Werth 1 hat, und  $\frac{rD}{T}$  gleich  $\text{const.} \cdot \frac{x}{a}$  ist, so finden wir, dass

$$P = E' \cdot \text{const.} \cdot \frac{x}{a}$$

oder für monomolekulare Verbindungen  $P = E' \cdot \text{const.}$

Nun hängen beide Werthe,  $E'$  und  $P$ , in erster Linie von dem Verhältniss  $\frac{n}{N}$  ab, wo  $n$  die Anzahl der Moleküle der gelösten Substanz und  $N$  die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels bezeichnen. Ist dies wirklich der Fall, so ist es wahrscheinlich, dass die Gleichung  $P = \text{const.} \cdot E'$  eine allgemeine ist und unabhängig von dem Grade der Association des Lösungsmittels. Dies kann aber nur dann stattfinden, wenn  $P$  gleichzeitig mit  $E'$  variiert mit der Association des Lösungsmittels, oder mit anderen Worten, wenn für ein associirtes Lösungsmittel die Gasgleichung  $PV = RT$ , welche für den osmotischen Druck gilt, die Form gewinnt  $PV = x \cdot \frac{RT}{a}$ .

Wenn dies der Fall ist, wird aus Gleichung (2) für monomolekulare sowohl wie für associirte Verbindungen  $\frac{E'}{T} = 0.02$  und demnach für alle Substanzen  $\frac{E}{DT} = 0.2$ .

Wie sind nun in diesem Falle die Abweichungen bei Wasser und einigen anderen associirten Verbindungen zu erklären? Wir müssen uns erinnern, dass  $E$  auf experimentellem Wege mit Hilfe der Gleichung  $E = \delta T \cdot \frac{M}{p}$  erhalten ist, in welcher  $\delta T$  die beobachtete Gefrierpunktsniedrigung für ein Lösungsmittel ist, welches  $p$  g gelöster Substanz in 100 g Lösungsmittel enthält, und  $M$  das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist. Wenn das Lösungsmittel monomolekular und die gelöste Substanz associirt ist, und wenn kein Grund vorliegt, den gelösten Körper in associirtem Zustande anzunehmen, dann wird bei der Annahme des Molekulargewichts  $M$  der gelösten Verbindung an Stelle von  $x \cdot M$  ein zu niedriger Werth ertheilt, und  $E$  wird kleiner gefunden, als es der Fall sein sollte. Glücklicherweise scheint es aber wohl eine allgemeine Regel zu sein, dass mono-

molekulare Verbindungen sich in monomolekularen Lösungsmitteln lösen und associirte Verbindungen in associirten Lösungsmitteln, und dass Lösungen von Körpern der einen Klasse in denen der anderen zur Ausnahme gehören. In Folge dessen können unternormale Werthe von  $E$  wohl in einer Minorität von Fällen vorkommen, wenn das Lösungsmittel monomolekular ist; sie sind dann als anormal bezeichnet und durch eine besondere Ursache, nämlich die Association des gelösten Körpers erklärt worden. Sie sind dann ohne Frage bei allen Bestimmungen des Werthes von  $E$  ausser Betracht gelassen.

Bei associirten Lösungsmitteln liegen die Verhältnisse aber ganz anders. Wenn wir nicht die einigermaassen unwahrscheinliche Annahme machen, dass alle associirten Lösungsmittel auch alle in ihnen gelösten associirten Verbindungen dissociiren, so wird auch hier wiederum, wenn keine Anzeichen für den associirten Zustand des gelösten Körpers sprechen, der für  $M$  angenommene Werth zu klein und  $E$  wird kleiner gefunden, als es der Wahrheit entspricht. Und da associirte Lösungsmittel vorzugsweise associirte Verbindungen aufzulösen scheinen, so wird dies Resultat wohl die Regel sein bei Lösungsmitteln dieser Klasse.

Ein kleinerer, als der richtige Werth wird demnach in der Mehrzahl der Fälle erhalten werden, wo das Lösungsmittel associirt ist; und dies führt zu jenen geringen Werthen, welche als die normalen angesehen werden. Hiernach scheint es ein allgemeines Bestreben der associirten Lösungsmittel zu sein, zu kleine Werthe für  $E$  zu geben, und dies erklärt vielleicht die niedrigen Zahlen, welche in einigen Fällen für  $\frac{E}{DT}$  erhalten sind.

Zugegeben, dass die kryoskopische Beschaffenheit von Lösungen durch den Grad der Association der Lösungsmittel beeinflusst wird, so ist es ferner nicht unwahrscheinlich, dass auch der osmotische Druck in ähnlicher Weise beeinflusst wird. Hieraus folgt, dass die Gasgleichung  $PV = RT$ , welche van't Hoff für den osmotischen Druck von Lösungen anwendet, in  $PV = \frac{xRT}{a}$  geändert werden muss, wenn das Lösungsmittel associirt ist.

Zur weiteren Prüfung dieser Ansicht wollen wir annehmen, dass in einem grossen und bestimmten Volumen  $V$  einer Lösung 1 Gramm-molekül einer monomolekularen Substanz gelöst ist. Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels sei  $T$  und der der Lösung  $T - dT$ , wo  $dT$  sehr klein ist. Ein geringes Volumen  $dV$  des Lösungsmittels soll durch eine halbdurchlässige Membran unter dem osmotischen Druck  $P$  der Lösung entfernt werden und zwar bei der Temperatur  $T$ . Die geleistete Arbeit ist  $P \cdot dV$ . Nun soll das Volumen  $dV$  gefrieren durch Wegnahme der Wärmemenge  $rD$ , wo  $r$  die latente

Schmelzwärme für die Gewichtseinheit und  $D$  die Dichte ist. Das System soll nunmehr auf  $T - dT$  abgekühlt werden, das Erstarre wird zur Lösung zurückgegeben, geschmolzen und dann die Temperatur wiederum auf  $T$  gebracht. Als Resultat des vollendeten Kreises erhalten wir:

$$\frac{P \cdot dV}{rD} = \frac{dT}{T}$$

Wenn wir nunmehr die van't Hoff'sche Gleichung

$$PV = RT \text{ oder } P = \frac{RT}{V}$$

anwenden, so erhalten wir

$$\frac{dV}{V} = \frac{rD \cdot dT}{RT^2}$$

und nach Integration unter der Annahme, dass  $rD$  constant und unabhängig von  $T$  ist,

$$\log V = \frac{-rD}{RT} + \text{const.},$$

oder, da  $V$  und  $R$  unter den gegebenen Bedingungen constant sind,

$$\frac{rD}{T} = \text{const.}$$

Das Resultat wird offenbar, wenn es auf experimentellem Wege geprüft wird, nicht für alle Verbindungen als richtig befunden werden; es gilt nur für solche von monomolekularem Charakter. Aber wenn wir mit der obigen Gleichung an Stelle von  $PV = RT$  die Gleichung

$$PV = \frac{xRT}{a}$$

combiniren, so resultirt

$$\frac{rD}{T} = \text{const.} \frac{x}{a},$$

welche, wie ich bewiesen habe, allgemein anwendbar ist.

Einige der Resultate, welche sich aus diesem modificirten Gesetz über den osmotischen Druck namentlich in Bezug auf die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ergeben, habe ich an anderer Stelle (l. c.) erweitert, worauf ich die Herren verweise, welche sich für diese Sache interessiren.

Bedford College, London W.

478. C. Harries und Fritz Lehmann:  
Ueber Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron.

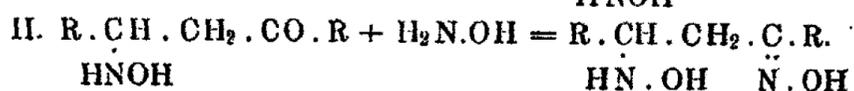
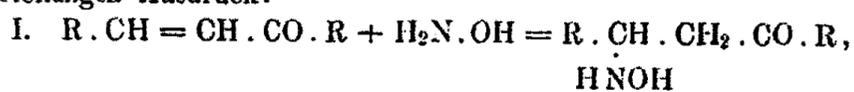
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. November.)

Im letzten Heft der Gazz. chim.<sup>1)</sup> hat Hr. Gaetano Minunni eine Untersuchung über Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus  $RCH:CH.CO.CH:CHR$  veröffentlicht. Hr. Minunni hat augenscheinlich übersehen, dass wir bereits am Anfang dieses Jahres eine Abhandlung über ein Thema fast gleicher Art, nämlich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron<sup>2)</sup>, bekannt gemacht haben.

Wir glauben nun, dass die Verbindungen von Hydroxylamin mit Dibenzalacetone eine ähnliche Constitution besitzen, wie diejenigen von Hydroxylamin mit Phoron, und sehen uns deshalb genöthigt, die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchungen, die sich mit der Constitution derselben beschäftigen, mitzutheilen, obwohl sie noch nicht ganz abgeschlossen sind.

In unserer früheren Abhandlung haben wir dargelegt, aus welchen theoretischen Gesichtspunkten wir dazu gekommen sind, die Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Ketonen abweichend von der bisher üblichen Methode zu erklären. Wir gaben ihr in folgenden Gleichungen Ausdruck:



Eine Anzahl Forscher sind bei dem Versuche, Oxime ungesättigter Ketone darzustellen, auf Schwierigkeiten gestossen. So konnten Koenigs und Eppens<sup>3)</sup> bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophoron ein reines Oxim nicht isoliren. W. Kerp<sup>4)</sup> fand in dem Product, welches er aus Hydroxylamin und Isophoron erhielt, über 3 pCt. Stickstoff zu viel, was darauf hindeutet, dass hier zwei Hydroxylamingruppen eingetreten sind.

In einer Reihe von Fällen entstanden bei der Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Ketonen Körper, welche — in Alkalien unlöslich — keine Acetylverbindungen lieferten und sich beim Kochen mit Säuren nicht in die Componenten spalteten.

So erhielten Gattermann und Stockhausen<sup>5)</sup> aus dem Keton  $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$  und Hydroxylamin eine Ver-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 27 [II], 263—76; C. 97, Bd. II, 900.

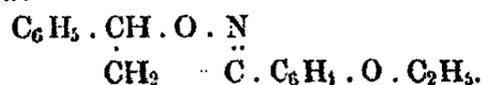
<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 231.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 263.

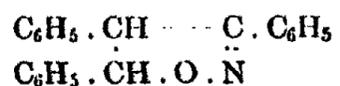
<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 290, 123.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 3356.

bindung, der sie in Anbetracht ihrer Beständigkeit folgende Constitution zuertheilten:

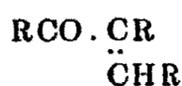


Knoevenagel und Weissgerber<sup>1)</sup> wiesen darauf dem Hydroxylaminderivat des Benzylidendesoxybenzofins wegen gleicher Eigenschaften die analoge Formel zu:

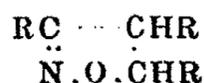


Auch Garelli<sup>2)</sup> erhielt aus 1.3-Dimethyl-4-benzylidencyclohexanon mittels Hydroxylamin einen ähnlichen Körper.

Knoevenagel hat dann später in Gemeinschaft mit Renner<sup>3)</sup> diese Beobachtung verallgemeinert und an mehreren Beispielen gezeigt, dass Ketone von der allgemeinen Formel

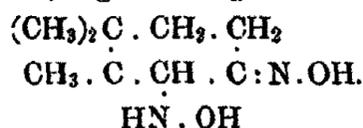


mit Hydroxylamin unter Ringschliessung reagiren, sodass hierbei Verbindungen von der Constitution

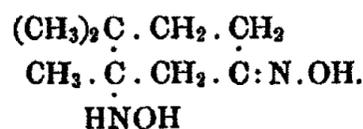


entstehen<sup>4)</sup>.

Bestätigungen der vorhin von uns ausgesprochenen Ansicht über den Reactionsverlauf zwischen Hydroxylamin und  $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen sind von F. Tiemann<sup>5)</sup> einerseits und D. Vorländer und Kalkow<sup>6)</sup> andererseits erbracht worden. Ersterer zeigte, dass das Isocampherphoron mit zwei Molekülen Hydroxylaminen reagire; dem Körper, der dabei entsteht, legte er folgende Formel bei:



Wir glauben indessen, dass diese Verbindung, nach den Erfahrungen, welche wir beim Phoron gemacht haben, folgendermassen formulirt werden muss:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 440.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 603.

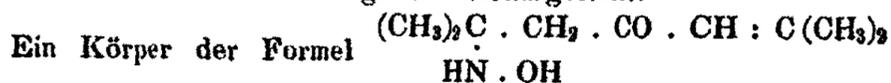
<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2995.

<sup>4)</sup> siehe auch Claus, Journ. f. prakt. Chem. 54, 405–414.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 251.

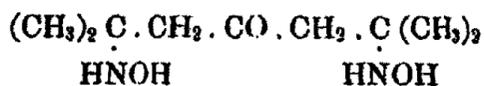
<sup>6)</sup> Diese Berichte 30, 2270.

Bei der weiteren Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron hat sich Folgendes herausgestellt:

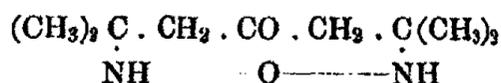


konnte nicht isolirt werden.

Behandelt man Phoron in absolut alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin, so bildet sich in der Kälte stets das Dihydroxylamin-derivat:

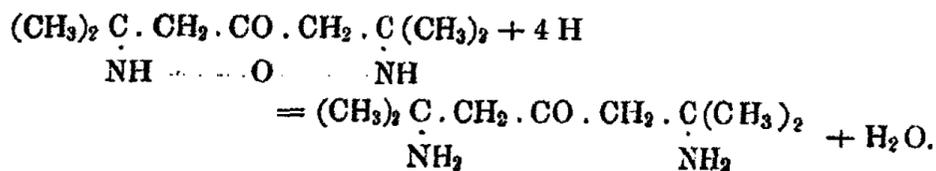


In der Wärme bei Gegenwart von Wasser und freiem Alkali gewinnt man dessen Anhydrid von folgender Constitution:

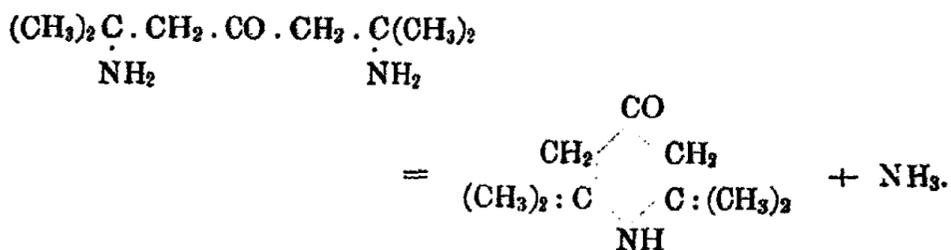


Wendet man auf 1 Mol. Phoron nur 1 Mol. Hydroxylamin an, so entsteht, je nachdem in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird, immer eine dieser beiden Verbindungen überwiegend, und es bleibt die Hälfte des Phorons unangegriffen.

Die Constitution dieser beiden Körper und ihr Zusammenhang mit einander erhellt daraus, dass das Dihydroxylamin beim Kochen seiner alkalischen oder salzsauren Lösung in das Anhydrid übergeführt wird. Letzteres wird durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte in das Triacetondiamin, welches schon W. Heintz<sup>1)</sup> untersucht hat, übergeführt:



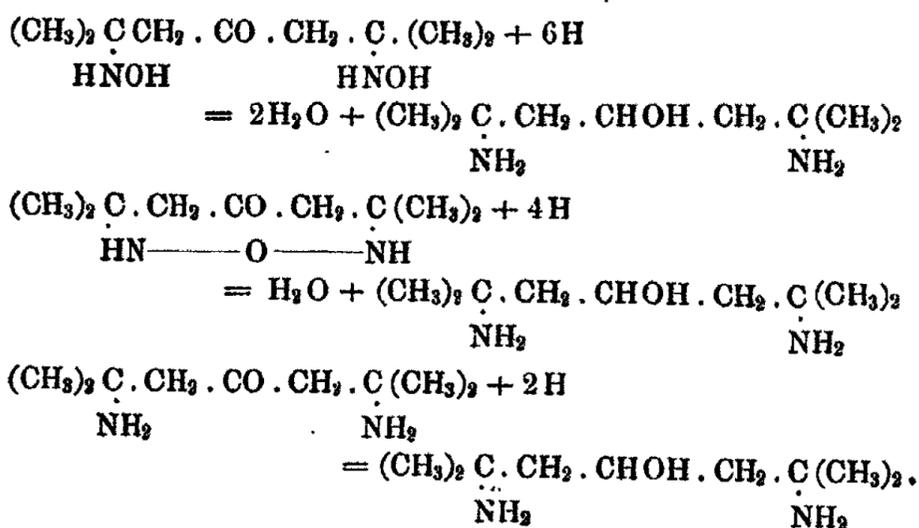
Beim Kochen mit Wasser spaltet dasselbe leicht Ammoniak ab und verwandelt sich in Triacetonamin:



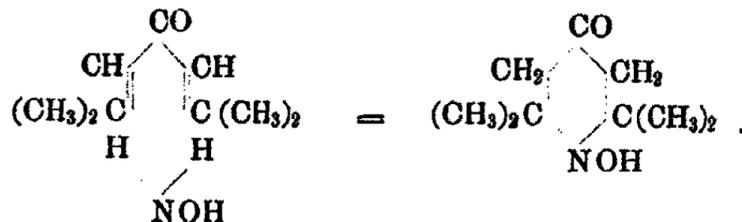
Reducirt man das Dihydroxylamin und sein Anhydrid mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so gehen beide Verbindungen in das

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 203, 336.

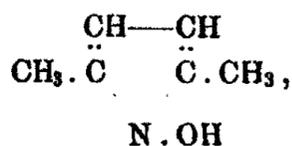
gleiche Triacetonalkdiamin über, welches auch durch Reduction des Triacetondiamins direct erhalten werden kann:



In unserer ersten Abhandlung haben wir das Triacetonhydroxylamin beschrieben; bei wiederholten Versuchen, dasselbe darzustellen, fanden wir, dass es bei der Einwirkung von einem Molekül Hydroxylamin auf Phoron nur in Gegenwart von freiem Natriumäthylat entsteht. Das schön krystallisirende Product ist in Alkalien unlöslich, spaltet beim Kochen mit Säuren kein Hydroxylamin ab und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Da Guareschi durch Einwirkung von Ammoniak auf Phoron Triacetonamin erhalten hat, so ist die Reaction aller Wahrscheinlichkeit nach hier analog vor sich gegangen:



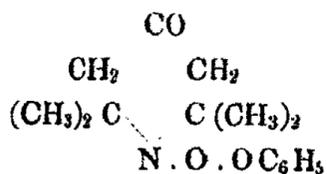
Hiermit stimmt auch die Fähigkeit dieses Körpers, Fehling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren, überein, welche L. Knorr<sup>1)</sup> beim *N*-Oxydimethylpyrrol,



beobachtet hat. Die Ketogruppe lässt sich leicht durch Bildung eines Oxims nachweisen, welches ebenso leicht wie beim Triacetonamin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 202.

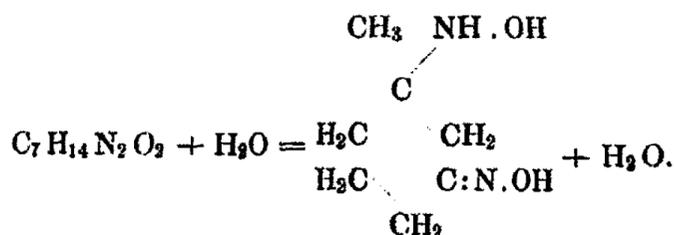
entsteht. Da sich mit Benzoylchlorid in der Wärme ein schön krystallisirendes Benzoylderivat bildet, so enthält die Verbindung eine Hydroxylgruppe:



Das Triacetonhydroxylamin schmilzt bei 50°; Naegeli<sup>1)</sup> hat für das Phoronoxim den Schmelzpunkt 48° angegeben. Dass beide Körper identisch sind, ist deswegen nicht anzunehmen, weil der letztere in Alkalien löslich ist und von Säuren beim Kochen in die Componenten gespalten wird. Vielleicht entsteht dieses Oxim bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Phoron, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Beim Mesityloxyd hat nämlich der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Jablonski gefunden, dass drei verschiedene Monohydroxylaminderivate entstehen, je nachdem man Hydroxylamin in der gewöhnlichen Weise, als salzsaures Salz oder bei Gegenwart von freiem Natriumäthylat einwirken lässt.

Auch das Methylcyclohexanon von Hagemann und Knoevenagel reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin und mit 2 Molekülen freiem Hydroxylamin. Bei letzterer Einwirkung erhielten wir einen Körper vom Schmp. 84°, den, wie es scheint, schon Hagemann<sup>2)</sup> als Nebenproduct bei der Darstellung seines Monoxims beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Derselbe besitzt nach den Analysen die Zusammensetzung:

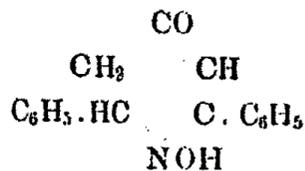


Die Schwierigkeiten, denen sowohl Hagemann als auch Knoevenagel bei der Reinigung der von ihnen bearbeiteten Monoxime begegneten, führen sich wohl auf die Gegenwart dieses Dioxims zurück. Wir sind im Begriff, unter diesem Gesichtspunkt noch andere angesättigte Ketone zu untersuchen.

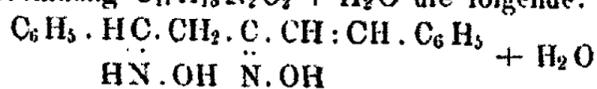
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 496.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 886.

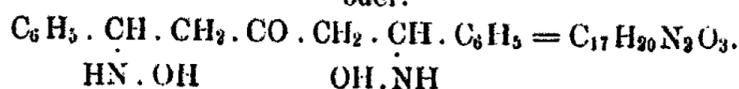
Was nun die von Minunni bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzalacetone erhaltenen Producte anbelangt, so besitzt der Körper  $C_{17}H_{15}NO$  vielleicht die Constitution



und die Verbindung  $C_{17}H_{15}N_2O_2 + H_2O$  die folgende:



oder:



Es dürfte sich dies leicht nach der von uns beschriebenen Untersuchungsmethode erweisen lassen.

#### Experimenteller Theil.

Triacetondihydroxylaminooxalat,  $C_9H_{20}N_2O_3(\text{COOH})_2$ .

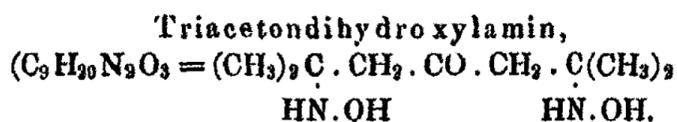
Eine Lösung von 50 g Phoron in 100 ccm Methylalkohol wird unter guter Kühlung mit einer solchen von zwei Molekülen freiem Hydroxylamin in ca. 400 ccm Methylalkohol vermischt. Letztere wird nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn bereitet, indem man 53 g salzsaures Hydroxylamin in Methylalkohol aufnimmt, zu der noch warmen Mischung eine heisse Lösung von 16 g metallischem Natrium in Methylalkohol langsam zutropfen lässt und vom abgeschiedenen Kochsalz filtrirt. Das Reaktionsgemisch lässt man 3—4 Tage stehen. Die Einwirkung des Hydroxylamins ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser kein Phoron mehr abscheidet. Durch Zusatz von zwei Volumina absoluten Aethers entfernt man darauf die grösste Menge des noch in dem Methylalkohol gelösten Kochsalzes, und setzt zum Filtrat ca. 33 g wasserfreier Oxalsäure, welche in absolutem Aether aufgenommen ist, hinzu. Das Oxalat des Dihydroxylamins fällt sogleich in öligen Klumpen aus, die durch Reiben mit dem Glasstab alsbald fest werden. Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser und wird nach dem Waschen mit diesen Lösungsmitteln in analysenreiner Form erhalten. Die Ausbeute beträgt 66—70 pCt.

Das Salz lässt sich aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisiren und scheidet sich daraus in kleinen Prismen, die bei  $165^\circ$  unter Aufschäumen schmelzen, ab.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:  $C_{11}H_{23}N_2O_7$ .

Bor. für C 44.89, H 7.48, N 9.52.

Gef. » 44.91, » 7.55, » 9.40.



Zur Isolirung der freien Base wird das Oxalat mit wenig Wasser übergossen und bis zur Lösung verdünnte Salzsäure in der Kälte zugefügt. Dann wird die Base unter Kühlung mittels Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein farbloser Syrup, der weder im Kältegemisch noch bei mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrt.

Das Dihydroxylamin ist in Wasser leicht, sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol löslich. Es reducirt Fehling'sche Flüssigkeit schon in der Kälte sehr stark und reagirt, mit etwas Wasser befeuchtet, schwach alkalisch auf Curcuma. Die Base siedet in kleinen Portionen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, unter 20 mm Druck bei 135°.

Das Dihydroxylamin bleibt selbst bei längerem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler unverändert, während das analoge Triacetondiamin von Heintz hierbei unter Ammoniakabspaltung in Triacetonamin übergeht.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:  $C_9H_{20}N_2O_3$ .

Ber. für C 52.94, H 9.80, N 13.72.

Gef. » 53.10, » 10.11, » 13.53.

Das Triacetondihydroxylaminchlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von gut getrocknetem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung der Base. Der zunächst abgeschiedene Syrup erstarrt beim Verreiben mit einigen Tropfen absoluten Alkohols. Das Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol-Aether in tafelförmigen Blättchen. Es wird von Aether nicht, von Alkohol und Wasser sehr leicht aufgenommen und ist hygroskopisch. Bei 116° fängt es unter Zersetzung zu schmelzen an und schäumt bei 130° auf.

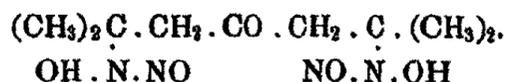
Bei der trocknen Destillation im Vacuum verkohlt das salzsaure Salz zum grössten Theil und in die Vorlage gehen nur geringe Mengen brauner öliger Producte.

Kocht man seine wässrige Lösung einige Stunden am Rückflusskühler, so entsteht unter Wasserabspaltung das Chlorhydrat des Triacetondihydroxylaminanhydrids, welches wir schon in unserer ersten Mittheilung näher beschrieben haben.

#### Triacetondihydroxylamin und salpetrige Säure.

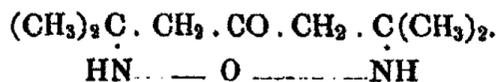
3 g des salzsauren Salzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und dazu 1.23 g Natriumnitrit in wenig Wasser unter guter Kühlung tropfenweise zugefügt und jedesmal tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein

grünes Oel, das im Vacuumexsiccator zu blättrigen Krystallen erstarrt. Dieselben zersetzen sich aber bei einigem Stehen wieder. Man muss daher sofort nach dem Krystallisiren die Masse auf Thontellern trocknen, dann ist sie beständiger. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction konnte nicht beobachtet werden. Der Körper besitzt saure Reaction, und reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Durch concentrirte Natronlauge wird er unter Gasentwicklung zersetzt. Nach den Resultaten der Analyse enthält die Substanz vier Atome Stickstoff und ist demgemäss als Dinitroverbindung anzusprechen:



Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Kocht man das Triacetondihydroxylamin in wässriger Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali, so geht es in das schon früher beschriebene Triacetondihydroxylaminanhydrid über, dessen Constitution jetzt folgendermaassen auszudrücken ist:



Die zur Darstellung dieser Base seinerzeit gegebene Vorschrift ist insofern zu modificiren, als der alkoholischen Lösung von Phoron und 2 Molekülen freiem Hydroxylamin einige Cubikcentimeter starker Natronlauge zuzufügen sind. Nachher wird so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt; hierzu sind ca. 10 Stunden erforderlich.

Das Chlorhydrat und die Diacetylverbindung wurden bereits beschrieben.

Das Bromhydrat krystallisirt in schönen, sternförmig gelagerten Blättchen.

Das Jodhydrat besitzt ähnliche Eigenschaften.

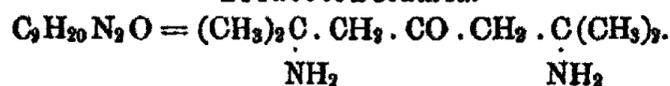
Das Oxalat wird erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure; es krystallisirt in langen seidenweichen Nadeln.

Das Aurochlorat scheidet sich in flimmernden Blättchen und das Chloroplatinat in strahlenförmigen Prismen ab.

**Reduction des Dihydroxylamins und seines Anhydrids.**

1. Reduction des Anhydrids mit Zink und Salzsäure.

Triacetondiamin.



10 g Base werden in 200 ccm rauchender Salzsäure gelöst und bei guter Kühlung 60 g Zinkstaub unter Schütteln zugefügt. Zum

Schluss wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt. Die abgeschiedene Base wird in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleibt ein öliges Product, welches stark alkalisch reagirt, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung und unter 12 mm Druck bei ca. 95° siedet. Bei genauerer Untersuchung erwies es sich als identisch mit dem von Heintz<sup>1)</sup> bereits beschriebenen Triacetondiamin, welches er durch Einwirkung von Ammoniak auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Aceton gewonnen hat. Zur Charakterisirung der Verbindung wurden einige Salze analysirt, die zum Theil schon Heintz untersucht hat. Zu bemerken ist, dass, wenn die Reduction nicht vorsichtig geleitet wird, grössere Mengen des nachher zu beschreibenden Alkadiamins sich bilden. Kocht man die wässrige Lösung des Triacetondiamins für sich oder mit Salzsäure, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Triacetonamin.

Triacetondiaminchlorhydrat,  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl$ .

Dasselbe wird aus der ätherischen Lösung der Base durch getrocknetes Salzsäuregas gefällt. Es lässt sich aus absolutem Alkohol-Aether umkrystallisiren.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl$ .

Ber. für Cl 28.98, N 11.42.

Gef. » 28.80, » 11.60.

Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrates.

Lässt man die Reductionsflüssigkeit des Dihydroxylaminanhydrids 24 Stunden stehen, so scheiden sich prächtige Krystalle in flächenreichen grossen Tafeln aus. Dieselben können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und sind in Alkohol und Aether unlöslich. Im Vacuum getrocknet enthalten sie Krystallwasser, bei 110° verlieren sie dasselbe und besitzen dann den Zersetzungspunkt von 208°.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ .

Ber. für Cl 37.27.

Gef. » 36.89.

Triacetondiamindioxalat,  $C_9H_{20}N_2O \cdot 2(COOH)_2$ .

Dasselbe bildet sich beim Fällen einer ätherischen Auflösung der Base mit einem Ueberschuss von ätherischer wasserfreier Oxalsäure. Das Salz lässt sich aus heissem absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser umkrystallisiren und scheidet sich dann beim Erkalten in weissen Nadelchen ab, die bei 189° unter Aufschäumen schmelzen.

Von kaltem Alkohol und Wasser wird es wenig, von Aether oder Petroläther garnicht aufgenommen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 203, 336.



sich eine Darstellungsmethode auffinden, die bis jetzt allerdings nur eine 10-procentige, aber regelmässige Ausbeute liefert.

Man lässt 100 g Phoron mit einer aus 50 g salzsaurem Hydroxylamin und 33 g Natrium, nach der im Anfang gegebenen Vorschrift dargestellten methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, die also genau ein Molekül überschüssiges freies Natriummethylat enthält, einige Tage stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte nur noch schwach reducirt. Es wird nun mit alkoholischer Oxalsäure neutralisirt und im Vacuum der Alkohol möglichst entfernt. Dann übersättigt man mit verdünnter Salzsäure, schüttelt das unveränderte Phoron mit Aether aus und scheidet die Base mit Kaliumcarbonat ab. Nach einigem Stehen im Vacuumexsiccator scheidet sich aus dem Oel das Triacetonhydroxylamin in Blättchen ab. Die Eigenschaften und Analyse sind schon das erste Mal genau angegeben worden.

Noch nicht beschrieben wurde das Jodhydrat,  $C_9H_{17}NO_2, HJ$ , welches man durch Uebergiessen der Base mit rauchender entfärbter Jodwasserstoffsäure erhält; durch Umlösen aus Alkoholäther wird es in schönen Prismen von gelblicher Farbe gewonnen, die von Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Benzol leicht, von Aether nicht aufgenommen werden.

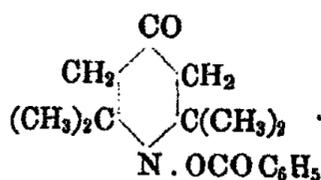
Es bräunt sich bei  $170^\circ$  und schmilzt bei  $180^\circ$ .

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für  $C_9H_{17}NO_2, HJ$ .  
 Procente: J 42.47, N 4.60.  
 Gef. » » 42.32, » 4.68.

Chloroaurat und Platinat sind leicht löslich und wenig charakteristisch.

Das Oxalat krystallisirt beim Zusammenbringen der Base mit einer ätherischen Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in schönen, harten Prismen, welche bei  $85^\circ$  schmelzen und in Alkohol, Wasser leicht, in Aether nicht löslich sind.

Benzoyltriacetonhydroxylamin.  $C_{16}H_{21}NO_3 =$



Die Base wird mit Benzoylchlorid aufgeköcht, das überschüssige Benzoylchlorid durch Sodalösung in der Kälte zerstört und das Benzoylderivat ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das im Exsiccator bald zu einer weissen Kry-

stallmasse erstarrt. Das Product krystallisirt aus Petroläther in büschelförmigen Nadeln, welche bei  $117^{\circ}$  schmelzen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Petroläther und Ligroin.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber für  $C_{16}H_{21}NO_2$ .

Procente: N 5.09.

Gef. » » 5.14.

Das Triacetonhydroxylamin wird durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr, wie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Darstellung und Eigenschaften des Oxims sind früher genau beschrieben worden.

Reduction des Triacetonhydroxylamins. Dieselbe sollte mit Natriumamalgam in saurer Lösung zum Triacetonalkamin führen. Bisher konnte aber nur ein anderer, stark basischer Körper, der bei  $225-235^{\circ}$  bei gewöhnlichem Druck siedet und in blättrigen Krystallen vom Schmp.  $56-57^{\circ}$  erstarrt, erhalten werden. Die empirische Zusammensetzung ergab sich annähernd zu  $C_9H_{21}NO_2$ . Das Golddoppelsalz krystallisirt in schönen goldglänzenden Prismen, welche von Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer aufgenommen werden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab 39.37 pCt. Au, während die Formel  $C_9H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$  39.63 pCt. Au verlangt.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand ist noch nicht abgeschlossen.

Das Triacetonhydroxylamin erwies sich bei einer physiologischen Prüfung als Rückenmark-lähmendes Nervengift; 1 ccm einer 3-proc. wässrigen Lösung unter die Rückenhaut eines Frosches gespritzt, rief zunächst eine Steigerung der Reflexerregbarkeit hervor. Darnach folgte ein Stadium der Verminderung derselben, das bis zu seinem vollständigen Verschwinden zur completten Lähmung der Extremitäten führte, die von den Hinterfüßen begann. Herzschlag und Athmung wurden nicht wesentlich beeinflusst. Diese Einwirkung begann nach Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden und hörte nach einigen Stunden wieder auf. Am nächsten Tage war die Vergiftungserscheinung ohne schädlichen Einfluss vorüber gegangen.

## Berichtigungen.

- Jahrgang 30, Heft 14, S. 1949, Z. 11 v. u. lies: »H. Meyer« statt »H. Mayer«.
- » 30, Heft 14, S. 1950, Z. 7 v. u. lies: »Cycloheptencarbonsäure«  
statt »Cycloheptancarbonsäure«.
- » 30, Heft 14, S. 1893, Z. 19 v. o. lies: »Alkyl« statt »Aethyl«.
- » 30, Heft 14, S. 1894, Z. 10 v. o. lies: »Benzamid« statt »Hydroxam-  
säure«.

## Sitzung vom 22. November 1897.

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

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, indem er seiner Freude darüber Ausdruck giebt, dass die heutige Sitzung, für welche Hr. H. Bunte gütigst einen zusammenfassenden Vortrag übernommen hat, durch ungewöhnlich zahlreichen Besuch von einheimischen Mitgliedern wie auch durch die Anwesenheit einer Reihe von auswärtigen Mitgliedern und Gästen ausgezeichnet ist. Er begrüsst zunächst den Redner des Abends, Hrn. Hofrath Prof. H. Bunte aus Karlsruhe, sodann die auswärtigen Mitglieder Hrn. Geheimrath Prof. Remelé aus Eberswalde und Hrn. Verlagsbuchhändler Tepelmann aus Braunschweig, sowie die als Gäste anwesenden HHrn. Director Jahnke (Berlin) und Director Körting (Hannover).

Vor Eintritt in die Tagesordnung müsse er indess der Gesellschaft wiederum eine Trauermeldung machen. Am 5. November starb zu Lund

**C. W. BLOMSTRAND,**  
Professor an der Universität Lund,

im Alter von 71 Jahren. Der Verstorbene ist sowohl durch experimentelle Untersuchungen wie durch theoretische Erörterungen vielfach hervorgetreten. Sein Vaterland verdankt ihm eine Reihe von verbreiteten Lehrbüchern. Auch in Deutschland bekannt ist sein Buch »Chemie der Jetztzeit«. Eine eingehende Schilderung seines Lebensganges und eine Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste könne der Vorsitzende heute nicht geben; um so mehr freue er sich, mittheilen zu können, dass Blomstrand's Schüler — Hr. Professor Klason in Stockholm — einen ausführlicheren Nekrolog für die »Berichte« zugesagt hat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:

Goldsobel, Dr. A. G., Warschau;  
 Alefeld, Fr., Marburg;  
 Ahrens, Dr. C., Hamburg;  
 Itzig, H., { Berlin;  
 Cramer, W., {  
 Ermen, W. F., Cambridge;  
 Salzmann, Dr. H., { Berlin.  
 Schiff, H.,

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:

Sandelin, S. S., mag. phil., Laboratorium der Universität, Helsingfors  
 Mattsson, Gustav, Ingenieur, Laboratorium des Polytechnicums, (durch Ed. Hjelt und O. Aschan);  
 Streng, Dr. Ferdinand, Greppin (durch B. Genz und F. Tiemann);  
 Sheldon, Norman L., Schlossberg 3, Heidelberg (durch K. Auwers und H. Goldschmidt);  
 Dreverhoff, Paul, Pfarrstr. 12,  
 Bauer, Paul, Pfarrstr. 3,  
 Gutbier, Alexander, Schiffstr. 13,  
 Engelen, Melchior, Apfelstr. 1,  
 Klitzsch, Paul, Spitalstr. 17,  
 Müller, Franz, Südliche Stadtmauer 16,  
 Heinrichs, Carl, Heuwagstr. 5,  
 Koerger, Wilhelm, Hauptstr. 10,  
 Berkhemer, Richard, Südliche Stadtmauer 16,  
 Eckhard, Dr. Fritz, Bismarckstr., Mannheim  
 Wolmann, Ludwig, Chem. Institut der Universität, Tübingen (durch Ed. Buchner und C. Bülow);  
 Bernhard, Dr. Eugen, Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums, Riga (durch C. A. Bischoff und E. Wedekind);  
 Diels, Otto, Magdeburgerstr. 20, Berlin (durch C. Harries Sielaph, Hans, Luisenufer 51, und W. Traube);  
 Bonati, Dr. Anton, Hauptstr. 26, Erlangen (durch C. Paal und H. Apitzsch);  
 Rohde, Dr. Albert, Assistent am physikal.-chem. Laborat. der Universität, Liebigstr. 12, Giessen (durch K. Elbs und W. Manchot);  
 Lwoff, Dr. Alexander, 3 Cours Gambetta, Lyon (durch H. Landolt und J. Koetschet);

(durch O. Fischer und M. Busch);  
 Erlangen

Seidel, Johannes, Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule, Dresden (durch R. Möhlau und W. Hempel).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 1. November 1897.

Nachdem dann das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt ist, ergreift nunmehr Hr. H. Bunte das Wort zu seinem, durch eine grosse Reihe von lehrreichen Demonstrationsgegenständen, Tafeln und glänzenden Versuchen erläuterten Vortrag:

»Ueber die neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung«,

dem reicher Beifall der Versammlung folgt.

Der Vorsitzende betont, nachdem der Redner geendet, dass aus allen Zweigen der modernen Technik die Fortschritte im Beleuchtungswesen wohl am sichtbarsten sich auch einem grösseren Publicum darstellen. An diesen Erfolgen hat unsere Wissenschaft grossen Antheil; sie schuldet aber auch ihrerseits der Flamme Dank, deren wissenschaftliche Erforschung ihr seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts viele werthvolle Resultate zugeführt hat. In seinem inhaltreichen Vortrag gab Hr. Bunte uns eine fesselnde Schilderung von den staunenswerthen Fortschritten der letzten Zeit auf diesem Gebiet und liess uns ahnen, was die Zukunft noch bringen mag. Durch die sinnreiche Erklärung des Wesens der Glühkörper hat er der grossen Reihe seiner Verdienste um die Gastechnik ein neues hinzugefügt. Der Vorsitzende glaubt den Dank der Gesellschaft nicht besser ausdrücken zu können, als indem er Hrn. Bunte im Namen der Gesellschaft hierzu herzlich beglückwünscht.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 914. Fischer, Ferd. Taschenbuch für Feuerungstechniker. 3. Aufl. Stuttgart 1898.
- 915. Biltz, Heinr. Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung. Berlin 1898.
- 916. Winkler, Clemens. Praktische Uebungen in der Maassanalyse. 2. Aufl. Freiberg 1898.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
I. V.  
W. Will.

Auszug aus dem  
**Protocoll der Vorstands-Sitzung**  
 vom 1. November 1897.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder **E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, E. Jacobsen, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, O. N. Witt**, sowie der General-Secretär **Hr. P. Jacobson**.

Auszug aus No. 50: Der Vorsitzende verliest ein Schreiben des Hrn. Commercierrath Dr. J. F. Holtz in Eisenach, durch das der Deutschen chemischen Gesellschaft Urkunden als ihr Eigenthum überwiesen werden, welche die Zahlung von 30 000 Mark nach dem Tode des Hrn. Holtz gewährleisten, wobei jedoch Hr. Holtz die Bedingung stellt, dass diese Summe zur Tilgung von etwa noch auf dem Hofmann-Hause lastenden Schulden verwendet werde. Sollten bei Zahlung der 30 000 Mark Schulden nicht mehr auf dem Hofmann-Hause lasten, so sollen die Zinsen der erwähnten 30 000 Mark nach Ermessen des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Unterstützung eines oder mehrerer, nicht bemittelter Jünger der Chemie Verwendung finden.

Der Vorstand beschliesst, diese Schenkung, sowie die Bedingungen, welche Hr. Commercierrath Dr. J. F. Holtz an dieselbe knüpft — vorbehaltlich der Erlangung der landesherrlichen Genehmigung nach Maassgabe des Gesetzes vom 23. Februar 1870 — anzunehmen, und beauftragt das Präsidium, Hrn. Commercierrath Dr. J. F. Holtz den Dank der Gesellschaft und des Vorstandes zu übermitteln.

51. Der Vorstand beschliesst, dass in dem zu errichtenden Hofmann-Hause das Andenken des Hrn. Commercierrath Dr. J. F. Holtz und anderer Männer, welche die Verwirklichung des Baues in ähnlich hervorragender Weise fördern, in bleibender Form — z. B. durch Aufstellung von Büsten, Gedenktafeln u. dergl. — geehrt werden soll.

Der Vorsitzende:  
**E. Fischer.**

Der Schriftführer:  
**A. Pinner.**

## Mittheilungen.

### 479. Fr. Heusler: Ueber die Zusammensetzung der schottischen Schiefertheeröle, ein Beitrag zur Theorie der Theerbildung.

(Eingegangen am 10. November.)

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

Die bei dem Studium des Braunkohlentheervorlaufs von mir erhaltenen Resultate <sup>1)</sup> hatten mich schon vor einer Reihe von Jahren veranlasst, die Destillationsproducte der bituminösen Schiefer Schottlands zu untersuchen. Da vorläufige Versuche <sup>2)</sup> charakteristische Unterschiede in der Zusammensetzung der Destillate der Braunkohlen und der bituminösen Schiefer feststellten, so habe ich Hrn. Aug. Nefgen veranlasst eine systematische Untersuchung der unter 180° siedenden Bestandtheile des schottischen Schiefertheers auszuführen. Die von ihm erhaltenen Resultate scheinen gewisse Anschauungen zu stützen, die ich mir schon vor längerer Zeit gebildet hatte, und ich möchte daher diese zunächst kurz entwickeln.

Bekanntlich ist die von Berthelot <sup>3)</sup> beobachtete Polymerisation des Acetylens zu Benzol unter dem Einfluss erhöhter Temperatur die Veranlassung zu der Annahme gewesen, dass auch bei der Verkokung der Steinkohlen zunächst Acetylen gebildet und demnächst zu Benzol, Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisirt wird. Derartige Anschauungen sind noch neuerdings mehrfach, z. B. von Krämer und Spilker, ausgesprochen worden und finden sich in zahlreichen Lehrbüchern <sup>4)</sup>.

Stellt man sich auf den Boden dieser Hypothese, so kommt man zu der Annahme, dass der Gehalt eines Theers an aromatischen Substanzen eine Function der bei der Theerbildung herrschenden Temperatur sei. Mit dieser Ansicht im Einklang steht die früher herrschende Annahme, dass die bei niederer Temperatur gebildeten Braun-

<sup>1)</sup> Diese Ber. 25, 1665; 28, 488.

<sup>2)</sup> a. a. O. 28, 489.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 141, 173.

<sup>4)</sup> In dem Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Jacobson (II. 95) heisst es z. B.: »Ihre Bildung bei der trockenen Destillation der Steinkohle verdanken die Benzolkohlenwasserstoffe wohl zum grössten Theil synthetischen Processen, durch welche einfachere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe unter dem Einfluss der hohen Temperatur sich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensiren. Auf dieselbe Ursache ist wohl auch ihr Vorkommen im Braunkohlentheer, in gewissen Petroleumsorten und ihre Bildung beim Ueberhitzen von Braunkohlentheerölen etc. zurückzuführen«.

kohlen- und Schiefer-Theeröle fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthielten, und die Beobachtung, dass durch Ueberhitzung dieser Theeröle, sowie des Erdöls, aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Ich halte diese Anschauungen für einseitig und muss nach meinen Erfahrungen annehmen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenproducten, wie Acetylen u. a., entstehen, sondern zum Theil auch als primäre Destillationsproducte von in den Kohlen vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffen anzusprechen sind.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Vorlauf des Braunkohlentheers viel Benzol und Homologe und sogar reichlich Naphtalin enthält, dass dagegen der Vorlauf des Schiefertheers wenig Benzol und Homologe und anscheinend gar kein Naphtalin enthält. Quantitative Versuche ergaben, dass die um 110° siedenden Antheile bestehen

beim Braunkohlentheer:	beim Schiefertheer:
aus rund 16 pCt.	42 pCt. Paraffinen
4 »	10 » Naphtenen
45 »	7.3 » aromatischen Kohlenwasserstoffen
31 »	39 » Aethylenen

Will man annehmen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Braunkohlentheers aus Acetylen entstanden sind, welches bei der Ueberhitzung der Paraffine und anderer primärer Destillate der Braunkohlen gebildet wurde, so kann man den sehr viel geringeren Gehalt des Schiefertheers an aromatischen Substanzen nur durch die Annahme einer niedrigeren Bildungstemperatur des Schiefertheers erklären. Diese Annahme dürfte indess kaum zutreffend sein, denn bei dem Schmelzprocess der Braunkohlen wie der bituminösen Schiefer wird eine möglichst niedere Temperatur im Interesse der Paraffinausbeute eingehalten, welche letztere die Vermeidung jeder Ueberhitzung der Theerdämpfe dem Fabricanten zur Pflicht macht. Die interessanten Versuche von Haber<sup>1)</sup> haben aber gezeigt, dass Hexan und Trimethyläthylen erst bei Temperaturen über 900° nennenswerthe Mengen von Benzol und Acetylen liefern, während bei niederen Temperaturen nur wenig Benzol gebildet wird. Wenn gleich genauere Messungen der in den Schmelzretorten der sächsischen Braunkohlentheer- und der schottischen Schiefertheer-Schmelzereien obwaltenden Temperaturen nicht ausgeführt zu sein scheinen, so kann doch jedenfalls angenommen werden, dass die Temperatur von 900° in diesen Retorten nicht oder nur in Ausnahmefällen erreicht wird. Unter diesen Bedingungen können aus den Fettkohlenwasserstoffen die relativ geringen Mengen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2691: Habilitationsschrift, München 1896.

von Benzol und Homologen, wie sie der Schiefertheer enthält, auf pyrochemischem Weg entstanden sein, wie dies die Versuche von Haber für Hexan und Trimethyläthylen bei Temperaturen von 600° bis 800° festgestellt haben. Die sehr viel grösseren Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe dagegen, welche der Braunkohlentheervorlauf enthält, dürften meines Erachtens nicht auf diesem Wege gebildet sein. Deren Entstehung erklärt sich aber ungewungen, wenn man den fundamentalen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Rohmaterialien berücksichtigt<sup>1)</sup>.

Die Braunkohlen sind wesentlich pflanzlichen Ursprungs. Nach v. Fritsch<sup>2)</sup> hat man sich die Braunkohlenlager der Provinz Sachsen durch Zusammenschwemmung pflanzlicher Reste entstanden zu denken; die letzteren sonderten sich zum Theil nach dem spec. Gewicht und gaben so zu einer Anreicherung der pflanzlichen Harze in bestimmten Schichten Anlass, welche, durch eine hellere Farbe von der gewöhnlichen Braunkohle unterschieden, in erster Linie als Rohmaterial für die Theerschweelerei dienen. Ich habe bereits früher hervorgehoben<sup>3)</sup>, dass diese fossilen Pflanzenharze auf die Zusammensetzung des Braunkohlentheers von Einfluss sein müssen. Man weiss, dass diese Harze — ich erinnere an den Retinit, den Sieburgit — theils der aromatischen Reihe angehören, theils als polymerisirte Terpene ihr nahe stehen. Ein derartiges Rohmaterial kann bei der Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe geben, ohne dass Acetylen oder ähnliche Zwischenproducte entstehen müssten.

Im Gegensatz zu den Braunkohlen dürfen die bituminösen Schiefer Schottlands im Wesentlichen als die Reste einer marinen Thierwelt angesprochen werden. Hr. F. R. Japp in Aberdeen, welchen ich gebeten hatte, mir die Ansicht der schottischen Geologen über diesen Punkt mitzutheilen, hatte die Güte, mir die folgende Aeusserung des Palaeontologen Prof. H. Alleyne Nicholson zu übermitteln:

»The paraffin Shales of East Scotland belong of the Lower carboniferous Series. They rest upon, or form part of, the Burdie-

<sup>1)</sup> Um die Richtigkeit der von mir geäusserten Anschauungen prüfen zu können, wäre die exacte Messung der Temperaturen, welche in den Schwelcylindern herrschen, sehr wünschenswerth. Derartige Messungen, welche auch behufs Controlle des Schwelereibetriebs werthvoll sind, bitte ich daher die in der Braunkohlen- und Schiefer-Theerindustrie thätigen Fachgenossen der Oeffentlichkeit nicht vorenthalten zu wollen.

<sup>2)</sup> Verhandlungen des Bergmannstages in Halle a. S. (1889).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25. 1667.

house Limestone, an estuarine formation, with many remains of fishes and they are succeeded by the higher beds of the Calciferous Series, which are of marine origin. It is probable, that the paraffin shales were formed under water and that the carbon which they contain is of animal origin.\*

Der animalische Ursprung der bituminösen Schiefer ist die Ursache, dass bei deren Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge entstehen; derselbe erklärt auch die Bildung reichlicher Mengen Ammoniak, und es ist von Interesse, dass neben Pyridinen und Pyrrolen, deren Anwesenheit im schottischen Schiefertheeröl bereits bekannt war, auch nicht unbeträchtliche Mengen von Fettsäurenitrilen nachgewiesen werden konnten. Die Analogie des Schiefertheers mit dem Knochenöl tritt dadurch klar zu Tage.

Von grösserem Interesse ist der Nachweis von Naphtenen (Polymethylenen) im Schiefertheer. Ich habe schon in anderem Zusammenhang<sup>1)</sup> auf die Bedeutung hingewiesen, welche die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe bei der Destillation der Braunkohlen und bituminösen Schiefer für die Theorie der Erdölbildung besitzt. Auch ist es angebracht, daran zu erinnern, dass die bituminösen Schiefer nahe verwandt sind dem Rohmaterial, aus welchem nach Ansicht vieler Geologen und Chemiker durch Druckdestillation (Engler) und nachfolgende Polymerisationsvorgänge (Heusler) das Erdöl sich bildete. Dieses Rohmaterial unterscheidet sich von den bituminösen Schiefen im Wesentlichen nur dadurch, dass bei ihm durch einen Verwitterungs- und Auslaugungs-Process die stickstoffhaltigen Stoffe entfernt wurden. Es war daher zu erwarten, dass der Schiefertheer und das Druckdestillat von Fetten eine verwandte Zusammensetzung besitzen würden. Das ist in der That der Fall bezüglich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe<sup>2)</sup> und der aromatischen Substanzen<sup>3)</sup>. Auch meine Erwartung, dass die Druckdestillate von Fetten Naphtene enthalten würden, scheint Bestätigung zu finden<sup>4)</sup>.

#### Experimenteller Theil.

(Von Fr. Heusler und Aug. Nefgen<sup>4)</sup>).

Der zur Untersuchung benutzte Vorlauf von schottischem Schiefertheer wurde im December 1891 von »Youngs Paraffin Light and Mineral Oil Company« in Glasgow bezogen. Das Material

<sup>1)</sup> Z. angew. Chem 1896, 321.

<sup>2)</sup> Heusler, Z. angew. Chem. 1896, 320.

<sup>3)</sup> Engler und Lehmann, diese Berichte 30, 2365.

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation. Bonn 1897. Dasselbst findet sich auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur.

war lediglich durch fractionirte Destillation aus dem rohen Schiefertheer erhalten worden, eine Behandlung mit Chemicalien hatte dagegen in der Fabrik noch nicht stattgehabt. Ein Theil die-es Vorlaufs wurde, behufs Nachweisung der Pyrrole und Säurenitrile, durch fractionirte Destillation in einige Fractionen zerlegt. Der Rest dagegen wurde behufs Entfernung der Phenole mit verdünnter Natroulauge, darauf zur Entfernung der Basen, welche in einer gewinnbaren Menge von 0.6 pCt. des Vorlaufs vorhanden waren, mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Das letztere Reagens veranlasste die Ausscheidung von Pyrrolharz an den Gefässwandungen. Das nunmehr mit Wasserdampf destillirte, von Phenolen und Basen befreite Rohöl wurde mit Norton-Otten'schem Dephlegmator fractionirt. Die Fractionen zeigten bei 15° folgendes specifische Gewicht, welches erheblich niedriger ist, als das der entsprechenden Braunkohlentheerfractionen:

Fraction:	specifisches Gewicht bei 15°	Paraffingehalt:
105—120°	0.7290	40 pCt.
120—130	0.7405	40 »
130—140	0.7470	40.8 »
140—150	0.7555	42 »
150—160	0.7605	42.8 »
160—170	0.7650	44 »

Die weiteren Untersuchungsmethoden waren im allgemeinen identisch mit den bei der Untersuchung der Braunkohlentheeröle benutzten, sodass nur die wenigen, als zweckmässig bewährten Neuerungen im Folgenden Erwähnung finden sollen.

#### Nachweis der Paraffine.

Bei sehr guter Kühlung gelingt es, kleinere Mengen (25 g) Schiefertheeröl in rauchende Salpetersäure (100 g) zu tropfen und die Menge der ungelösten Kohlenwasserstoffe zu ermitteln. Die Menge derselben beträgt, wie die obige Tabelle zeigt, 40—44 pCt. Dass diese Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe angehören, zeigt die Analyse des bei 149—154° siedenden Anteils derselben (spec. Gew. 0.730 bei 15°):

im Mittel gefunden:	pCt. C 84.38,	pCt. H 15.79,
berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> :	» » 84.34,	» » 15.66.

#### Nachweis der Naphtene.

Ebenso wie bei den Braunkohlölen findet auch beim Schiefertheer eine vollkommene Zerstörung der Polymethylene statt, wenn man unter den soeben genannten Bedingungen nitriert. Entfernt man aber die ungesättigten und die aromatischen Kohlenwasserstoffe aus

den Schiefertheerölen durch successive Behandlung mit mässig verdünnter, mit concentrirter und mit rauchender Schwefelsäure, so bleiben neben den Paraffinen auch die Naphtene im Rückstand. Wir halten es für angemessen, unsere Arbeitsweise etwas eingehender zu besprechen.

5 Gewichtstheile der zu untersuchenden Theerölfractionen werden mit einem Theil eines erkalteten Gemisches von 2 Theilen Schwefelsäure mit 1 Theil Wasser eine halbe Stunde unter Benutzung des für diese Zwecke sehr nützlichen Witt'schen Rührers gerührt. Nach dem Absetzen entfernt man die braun gefärbte Säure und ersetzt sie durch  $1\frac{1}{2}$  Theile eines Gemisches von 3 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser. Nach nochmaligem Rühren hebt man ab und destillirt das aufschwimmende Oel mit Wasserdampf, welcher geringe Mengen schwefelreicher, hochsiedender Condensationsproducte zurücklässt.

Die erhaltenen, nochmals fractionirten, »mit verdünnter Schwefelsäure« behandelten Oele werden nunmehr unter Kühlung durch ein Kältegemisch mit der halben Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure derart verrührt, dass die Schwefelsäure innerhalb 1--4 Stunden langsam zutropft und die Temperatur des Oels nicht über  $0^{\circ}$  steigt. Die Schwefelsäure nimmt erhebliche Mengen des Theeröls auf, doch ist die Zusammensetzung der erhaltenen schwefelsauren Lösung noch nicht ermittelt worden.

Die in Schwefelsäure nicht gelösten Oele werden mit Wasserdampf destillirt; derselbe hinterlässt ein Gemenge von polymerisirten Aethylenen mit neutralen Schwefelsäureestern  $\text{SO}_2(\text{O C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ , deren Vorhandensein in gleicher Weise wie bei den Braunkohlenölen<sup>1)</sup> mittels Anilin bewiesen wurde. Mit den Wasserdämpfen geht ein Gemenge von Paraffinen, Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen über, welches von Aethylenen vollkommen frei sein muss.

In diese Gemenge wird behufs Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe concentrirte Schwefelsäure (15 Volumprocent) ohne Kühlung eingerührt und darauf rauchende Schwefelsäure so lange hinzugefügt, bis eine Probe des aufschwimmenden Oels keine aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr enthält (Salpeterschwefelsäure-Probe). Auch beim Einrühren der rauchenden Schwefelsäure wird nicht gekühlt, sodass die Temperatur Blutwärme erreicht

<sup>1)</sup> Heusler, diese Berichte 28, 498. Auch im vorliegenden Fall wurde durch Einwirkung von Anilin auf den aus Fraction 150--160<sup>o</sup> erhaltenen Schwefelsäuredidekylester dekylschwefelsaures Anilin erhalten, dessen Analyse ergab:

Ber. Proc.: S 9.66, Anilin 28.09.  
Gef.       "   9.43.       "   27.77.

Die von der rauchenden Schwefelsäure nicht gelösten Kohlenwasserstoffe, welche mit Wasserdampf übergetrieben und mit Colonne destilliert werden, sind Naphtenparaffingemische von etwa 20 pCt. Naphtengehalt. Das wird bewiesen durch das spec. Gewicht, die Elementaranalyse und das chemische Verhalten dieser Oele.

Naphtenparaffin- gemisch aus Schiefer- theer		Paraffin	Naphtene
Fraction	spec. Gew. bei 15°		
120—125°	0.7168	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 125.5°, spec. Gew. 0.7032 bei 17°	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 119°, spec. Gew. 0.7582 bei 17°
125—130	0.7193	—	—
130—135	0.7235	—	—
135—140	0.7265	—	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> , Sdp. 135—136°, spec. Gew. 0.7652 bei 20°
150—155	0.7335	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 149.5°, spec. Gew. 0.7177 bei 20°	—
160—165	0.7400	—	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> , Sdp. 160—162°, spec. Gew. 0.783 bei 15°
170—175	0.7435	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> , Sdp. 173°, spec. Gew. 0.7304 bei 20°	—

Analyse: Fraction 120—125°: Gef. im Mittel 84.62 pCt. C, 15.52 pCt. H  
 Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 84.21 » » 15.79 » »  
 » » C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> 85.68 » » 14.32 » »  
 Fraction 150—155°: Gef. im Mittel 84.60 » » 15.37 » »  
 Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> 84.34 » » 15.66 » »

Die Naphtenparaffingemische werden schon in der Kälte von rauchender Salpetersäure angegriffen und zwar beim Durchrühren unter Temperatursteigerung. Es entstehen dabei, neben viel Oxalsäure, weitere feste Säuren, die nicht untersucht wurden. Ebenso spricht das Verhalten der genannten Gemische gegen Brom, welches im diffusen Tageslicht substituierend einwirkt, für die Anwesenheit von Polymethylenen. Da uns nur die von 105—170° siedenden Fractionen zur Verfügung standen, so konnten wir die interessante Frage, ob Penta- oder Hexamethylene vorliegen, nicht entscheiden.

Engler und Lehmann<sup>1)</sup>, welche kürzlich die Naphtene in den Druckdestillaten von Thran nachzuweisen suchten, haben ein zweifelloses Resultat nicht erhalten. Die Anwendung von Salpeterschwefelsäure, welche diese Chemiker zur Entfernung der aromatischen Substanzen benutzten, hat den Nachtheil, dass gegen dieses Reagens die Naphtene nicht indifferent sind. Bei dem hohen wissenschaftlichen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2365.

Interesse, welches der Nachweis der Naphtene in den Druckdestillaten haben würde, wäre daher eine erneute Untersuchung, unter Benutzung der oben geschilderten Methode, dankenswerth.

#### Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Nach bekannten Methoden wurde Benzol, Toluol und Metaxylol nachgewiesen, auch die Anwesenheit von Cumolen festgestellt. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt nur wenige Procente des Schiefertheervorlaufs (cf. u.). Ein Versuch, aus den um 200° siedenden Antheilen Naphtalin als Pikrat abzuscheiden, ergab ein negatives Resultat. Naphtalin ist demnach nicht, oder höchstens in Spuren, vorhanden.

#### Nachweis der Aethylenkohlenwasserstoffe.

Die niedrigst siedenden Antheile des Schiefertheervorlaufs wurden, nach vorherigem Ausschütteln mit Wasser (s. u.), mit einer 6-gliedrigen Le Bel-Henninger'schen Colonne fractionirt. Zum Nachweis der Aethylene wurde Fraction 60–70° der fractionirten Bromirung unterworfen. Da bei dieser Operation sich anfangs geringe Mengen einer rothbraunen harzigen Substanz an dem in einem Kältegemisch stehenden Gefäss niederschlagen und den bei Beendigung der Bromirung auftretenden Farbenschlag nicht erkennen lassen, so fügt man zunächst nur einen Theil des Broms zu, giesst dann in ein zweites Gefäss ab und kann nunmehr scharf zu Ende titriren. Auf 100 ccm der genannten Fraction wurden 30 ccm Brom verbraucht. Das gebildete Bromid wurde im Vacuum fractionirt. Die bei 16–15 mm von 87–95° siedende Hauptfraction desselben hatte das spec. Gew. 1.623 bei 15° und bestand zufolge zahlreicher Analysen aus einem Gemenge von Hexylen- und Amylen-Dibromid:

Gef. im Durchschnitt:	Procente:	C	29.12,	H	4.83,	Br	66.17.
Ber. für $C_6H_{12}Br_2$ :		»	» 29.53,	»	» 4.93,	»	» 65.54.
» » $C_5H_{10}Br_2$ :		»	» 26.10,	»	» 4.36,	»	» 69.54.

Da man erwartet hatte, neben Olefindibromiden auch Tetrabromide der Acetylenkohlenwasserstoffe zu finden, wurde auch der bei der fractionirten Destillation der Bromide hinterbliebene Kolbenrückstand untersucht. Er enthielt 69.24 pCt. Brom. Nachdem noch eine weitere Partie Bromid abdestillirt war, fand man in dem jetzt noch verbliebenen Rückstand, dessen Menge 6 pCt. der gesammten Bromidmenge betrug, 73.14 pCt. Brom. Sofern nicht bei der fractionirten Bromirung durch Substitution bromreichere Producte entstanden waren, könnte man auf Grund dieses Ergebnisses annehmen, dass Kohlenwasserstoffe der Acetylen- oder Allylen-Reihe im Schiefertheer vorhanden sind; ihre Menge kann aber nur sehr klein sein. Ein leider nur mit wenig Substanz an-

gestellter Versuch, diese Kohlenwasserstoffe als Dichlorhydrate zu isoliren, war erfolglos.

#### Nachweis von Fettsäurenitrilen.

Wenn man die von etwa 120—170° siedenden Antheile des noch nicht mit Chemicalien behandelten Schiefertheeröls mit festem Aetzkali längere Zeit kocht, so entweichen nicht unerhebliche Mengen Ammoniak, welches als Chlorammonium analysirt wurde. Nach dem Erkalten war das Aetzkali zum Theil in eine braune Masse umgewandelt, welche aus einem Gemenge der Kaliumsalze von Pyrrolen, Phenolen und Fettsäuren bestand. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, behufs Entfernung der Pyrrole und anhaftenden Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf destillirt, darauf mit Kohlensäure gesättigt und nach Entfernung der Phenole mit Schwefelsäure angesäuert. Die dadurch gefällten öligen Fettsäuren wurden mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert und fractionirt. Sie sotten von 193—236°.

Analyse von Fraction 205—212°:

Gefunden im Mittel	61.27 pCt. C,	10.09 pCt. H.
Berechnet für $C_5H_{10}O_2$	58.82 " "	9.82 " "
" " $C_6H_{12}O_2$	62.05 " "	10.36 " "

Es liegt somit ein Gemenge gesättigter Fettsäuren vor.

Auch die unter 100° siedenden Antheile des Schiefertheers enthalten Nitrile, welche durch Ausschütteln mit viel Wasser und Abdestilliren der filtrirten wässrigen Lösung in geringer Menge gewonnen werden können. Charakteristisch ist, dass die so erhaltenen, acetonitril- (bezw. propionitril-)reichen Producte mit Phenylhydrazin nicht reagiren, während die auf analoge Weise aus Braunkohlentheer erhaltenen Producte Ketone enthalten.

#### Ueber die Schwefelverbindungen des Schiefertheers.

Zur Ermittlung des Schwefelgehalts hat der eine von uns den Braunkohlentheervorlauf mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt und das mit reiner Natronlauge übersättigte Reactionsproduct eingedampft und geschmolzen. Wendet man dies Verfahren auf Schiefertheeröl an, so verpufft beim Schmelzen mit Aetznatron der Inhalt der Silberschale. Dagegen kann man den Schwefelgehalt der Schiefertheeröle ermitteln bei den um 170° siedenden Fractionen:

- 1) durch Verbrennung in der Lampe nach dem Verfahren von Heusler<sup>1)</sup>,
- 2) bei allen unter 180° siedenden Fractionen durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger Permanganatlösung in einem mit angeschmolzenem Kühler versehenen Kolben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 285.

Es wurde der Schwefelgehalt ermittelt

in Fraction 130—140° zu 0.25 bzw. 0.32 pCt.,  
 » 170—180° » 0.24, 0.21, 0.23 »

Der Schwefelgehalt des von uns untersuchten Schiefertheers ist also kleiner, als derjenige des von Heusler untersuchten Braunkohlentheeröls, welches über 1 pCt. Schwefel enthielt. Es ist uns daher nicht gelungen, die Natur der Schwefelverbindungen mit Sicherheit zu erkennen. Immerhin spricht die Ueberführung dieser Körper in Schwefelsäure durch Permanganat, sowie die Rothfärbung einer alkoholischen Lösung des aus Schieferöl dargestellten Dinitrobenzols durch einen Tropfen alkoholischen Kalis dafür, dass auch die Schwefelverbindungen des Schiefertheers der Thiophenreihe angehören. Dagegen ist es nicht gelungen, durch fractionirte Bromirung ein Gemenge von Thiophen und Benzol mit Paraffinen und Naphtenen zu erhalten, welches die Isatinreaction gezeigt hätte. Auch bei fractionirter Einwirkung von Aluminiumchlorid wurden Producte gewonnen, welche entweder noch Aethylene enthielten, die den Eintritt der Isatinreaction verhindern, oder Producte, welche von Aethylenen, aber auch von Schwefelverbindungen frei waren.

Quantitative Zusammensetzung der um 110° siedenden indifferenten Antheile des Schiefertheers.

In der von 100—110° siedenden Fraction des Schiefertheers wurde durch Nitriren der Paraffingehalt zu 42 pCt. ermittelt. Daraus berechnet sich, unter Berücksichtigung der oben mitgetheilten Analysen, der Naphtengehalt zu ca. 10.5 pCt. Der Gehalt an Toluol wurde durch Ueberführung in Dinitrotoluol zu 7.3 pCt. festgestellt. Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe beträgt also nach diesem Verfahren rund 60 pCt. Um diese Zahl zu controlliren, war die von dem Einen von uns angegebene Methode der fractionirten Behandlung mit Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> geeignet.

Es wurden daher 100 ccm der genannten Fraction mit 5.8 g Aluminiumchlorid eine Stunde am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Oel von dem gebildeten Bodensatz abgegossen und mit Wasserdampf destillirt. Es gingen 61 ccm eines Oels über, welches frei von ungesättigten und geschwefelten Kohlenwasserstoffen war. Die beiden Verfahren geben also fast das gleiche Resultat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 288; 318.

480. Otto Bleier: Ueber vier neue Methoden der Gasabmessung.

[6. Abhandlung über gasanalytische Apparate<sup>1)</sup>.]  
(Eingegangen am 3. November).

I. Eine neue Compensationsmethode.

Dieselbe besteht darin, das Volumen zu bestimmen, welches ein mit Wasserdampf gesättigtes, eingeschlossenes Luftquantum einnehmen muss, um denselben Druck zu besitzen, wie das zu untersuchende Gasgemenge, welches denselben Temperaturschwankungen ausgesetzt und ebenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt ist; letzteres wird nach der Absorption jedes einzelnen Gasbestandtheils immer wieder auf das Anfangsvolumen zurückgeführt, oder auf ein anderes Volumen, welches zum Anfangsvolumen in einem bekannten Verhältniss steht.

Im Gegensatz zu der Pettersson'schen Compensationsmethode<sup>2)</sup> werden also hier die Volumsänderungen nicht an dem zu untersuchenden Gase selbst, sondern an der zur Compensation dienenden Luft gemessen. Ein Beispiel möge dies näher erläutern:

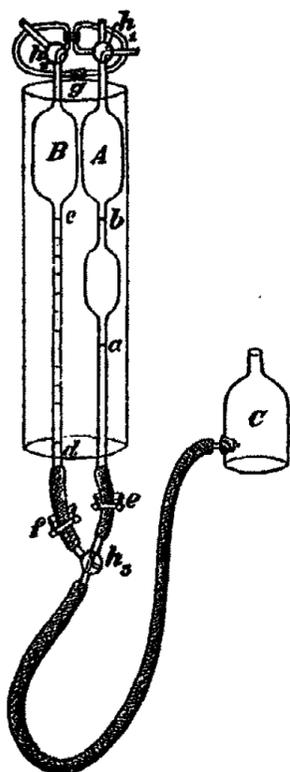


Fig. 1

Fig. 1 ist die schematische Darstellung eines Apparates für Luftanalysen, (Bestimmung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}$ ), in welchem die Gasmessungen nach diesem neuen Princip erfolgen. *A* und *B* sind zwei Pipetten, die oben durch eine gebogene, nicht allzueenge Capillare mit einander verbunden sind und unten durch ein System von Schläuchen mit Hilfe der Klemmschrauben *e* und *f* und des Dreiweghahnes *h*<sub>3</sub> mit der Druckflasche *C* in Communication gebracht werden können. *A* fasst von *h*<sub>2</sub> bis zur Marke *a* 100 ccm und ist durch eine Einschnürung in zwei Theile getheilt, von denen der untere 20,5 ccm fasst. — *B* fasst bis zur Marke *c* 100 ccm, von da bis *d* 1 ccm (oder auch nur 0,5 ccm) und ist zwischen *c* und *d* mit einer sehr weitgehenden Theilung versehen. Ein Theilstrich bedeutet z. B. 0,01 ccm.

Beide Pipetten sind von einem cylindrischen Wassergefäss umgeben, in welchem mit Hilfe eines Rührers eine gleichmässige Temperatur hergestellt werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761; 30, 697, 1210.

<sup>2)</sup> O. Pettersson: Luftanalyse nach einem neuen Princip, Zeitschr. anal. Chem. 25, 467—478.

Ausführung der Gasmessungen: Zunächst wird *B* bis zur Marke *c* mit atmosphärischer Luft gefüllt, indem man durch  $h_3$  die Communication mit der Druckflasche *C* herstellt, dieselbe in gleiche Höhe mit *c* bringt, dann  $h_3$  schliesst und die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschraube *f* besorgt. Dann stellt man auf kurze Zeit durch den Hahn  $h_2$  die Verbindung mit der äussern Luft her; wenn derselbe wieder geschlossen ist, befindet sich in *B* Luft vom Druck der äussern Atmosphäre. In gleicher Weise wird *A* bis zur Marke *a* mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, und dann durch  $h_1$  und  $h_2$  die Communication der beiden Pipetten untereinander hergestellt, wobei der Flüssigkeitstropfen *g* ungefähr in der Mitte der Capillare seine Ruhestellung einnimmt. Nachdem dann die  $\text{CO}_2$  in einer Weise, die uns hier nicht näher interessirt, zur Absorption gebracht ist, wird das Gas in *A* bei geschlossenem Hahn  $h_1$  wieder bis zur Marke *a* ausgedehnt. Öffnet man nun vorsichtig die beiden Hähne  $h_1$  und  $h_2$ , so tritt im Differentialmanometer eine Verschiebung des Flüssigkeitstropfens nach rechts ein, weil in *A* nach der Absorption der  $\text{CO}_2$  verminderter Druck herrscht. Um den Flüssigkeitstropfen wieder in seine frühere Ruhelage zurückzubringen, muss die Luft in *B* soweit ausgedehnt werden, dass in beiden Pipetten wieder der gleiche, nun etwas verminderte Druck herrscht. Wenn diese Ausdehnung, die an der Scala zwischen *c* und *d* abgelesen wird, z. B. 0.15 ccm betragen hat, dann beträgt das Volumen der absorbirten Kohlensäure

$$\frac{100 \cdot 0.15}{100 + 0.15} = 0.1498 \text{ pCt.}$$

Nach der Ablesung schliesst man die Hähne  $h_1$  und  $h_2$  und schreitet dann sofort zur Absorption des Sauerstoffs. Wenn man nach derselben das Gas wieder bis zur Marke *a* ausdehnt, so herrscht in *A* bereits ein stark verminderter Druck; um in *B* denselben Druck zu erzeugen, und die entsprechende Volumsvermehrung ablesen zu können, müsste der graduirte Theil von *B* entweder 21-mal so lang sein als im vorliegenden Fall, oder aber, man müsste auf eine so weitgehende Theilung, welche die Genauigkeit der Compensationsmethode bei Ablesung mit freiem Auge auszunützen ermöglicht, verzichten. Statt dessen kann man sich derart helfen, dass man dieselbe Graduirung zwischen *c* und *d* noch einmal benützt, indem man jetzt das Niveau der Sperrflüssigkeit auf die Marke *b* einstellt, sodass in *A* nahezu wieder Atmosphärendruck herrscht. Jetzt ist nur eine ganz geringe Volumsvermehrung erforderlich, um auch in *B* den gleichen Druck herzustellen.

Wenn dieselbe z. B. 0.53 ccm beträgt, so ist der Sauerstoffgehalt gleich  $20.5 + \frac{0.53 \cdot 79.5}{100 + 0.53} = 20.9191 \text{ Vol. pCt.}$ , von welchem Betrage

noch der gefundene Kohlensäuregehalt abzuziehen wäre. (Die Zahl 79.5 bedeutet das Volumen bis zur Marke *b*.)

Ein Apparat von der oben beschriebenen Anordnung ist natürlicherweise nur für Luftanalysen (resp. für Gase von ungefähr bekannter Zusammensetzung) zu verwenden. Aber auch bei Apparaten, welche zur Analyse von Gasen unbekannter Zusammensetzung dienen, kann man es so einrichten, dass ein und dieselbe Theilung für verschiedene Volumina Verwendung findet. Wenn zum Beispiel der untere Abschnitt von *A* 20 ccm fasst, dann muss in diesem Falle auch die Theilung in *B* soweit reichen, dass sie Messungen bis zu 20 pCt. erlaubt. Die weiteren Messungen müssen dann bei um 20 ccm vermindertem Volumen des Gases in *A* gemacht werden, und zwar reicht die Theilung in *B* das zweite Mal nur für  $20 \times \frac{80}{100} = 16$  pCt. des ursprünglichen Volumens, sodass auf diese Weise alle Volumsvermindernngen von 0–36 pCt. gemessen werden können. Soll dieselbe Theilung dann noch weitere Verwendung finden, dann muss sich 16 ccm über der ersten Einschnürung der Pipette *A* eine zweite befinden, u. s. w.

Als Sperrflüssigkeit kann für Luftanalysen und für Gase, welche nur einen löslichen Bestandtheil enthalten, bei automatischer Gasabmessung<sup>1)</sup> Wasser dienen; sonst Quecksilber.

Temperaturschwankungen verursachen keinen Fehler, wenn dieselben in *A* und *B* gleichmässig stattfinden. — Der schädliche Raum in der Capillare zwischen *g* und *h*<sub>1</sub> wird zum grössten Theil compensirt durch den Raum zwischen *g* und *h*<sub>2</sub>, wenn die beiden Räume nicht sehr verschieden von einander sind.

## II. Eine Modification der Pettersson'schen Compensationsmethode.

a) Der bei der neuen Compensationsmethode angewendete Kunstgriff, um den nur ein geringes Volumen umfassenden graduirten Theil einer Gaspipette zwei oder mehrmals für Ablesungen verwenden zu können, lässt sich ohne weiteres auf die Methode von O. Pettersson übertragen. Wir brauchen nur anzunehmen, dass bei dem Apparat für Luftanalysen (Fig. 1), die zu untersuchende Luft sich in der Pipette *B* bis zum Theilstrich *d* und die zur Compensation dienende Luft in *A* bis zur Marke *b* befindet. Wenn wir weiter annehmen, dass *B* bis zum Theilstrich *d* 100 ccm fasst (statt 101 ccm), so kann die Kohlensäurebestimmung genau nach dem Vorgange von O. Pettersson und A. Palmquist<sup>2)</sup> vorgenommen werden. Nach der Absorption

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1895, 2423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1887, 2129.

des Sauerstoffs wird dann die Luft in der Pipette A, die jetzt als Compensator dient, bis zur Marke *a* ausgedehnt, sodass jetzt der Theilstrich *d* nicht mehr 0, sondern 20.5 pCt. bedeutet. Bei der nun folgenden Ablesung muss der gefundene Werth mit  $\frac{79.5}{100}$  multiplicirt werden. Wenn man dazu 20.5 addirt und den gefundenen Kohlen-säuregehalt subtrahirt, so findet man den Sauerstoffgehalt der untersuchten Luft. In ähnlicher Weise lässt sich auch die oben (unter I) beschriebene Anordnung zur Untersuchung von Gasen unbekannter Zusammensetzung auf die Methode von Pettersson übertragen.

Nach dem Gesagten muss es erscheinen, als ob die Methoden I und II vollständig gleichwerthig seien; thatsächlich unterscheidet sich aber doch die letztere zu ihren Ungunsten von der Methode I. Denn während bei der Methode I die Gase nach den einzelnen Absorptionen wieder nahezu auf ihren ursprünglichen Druck zurückgeführt werden, arbeitet man bei der Methode II nach der Absorption der einzelnen Gasbestandtheile unter immer stärker vermindertem Druck. Dies hat, besonders bei der Analyse von Gasen, welche einen grossen Gehalt an absorbirbaren Bestandtheilen haben, folgende Nachteile: 1) An die Dichtigkeit des Glashähne werden erhöhte Anforderungen gestellt. 2) Die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist unmöglich; denn um den Druck nur um  $\frac{1}{3}$  zu vermindern, wie dies bei der Luftanalyse nach der Absorption des Sauerstoffs nothwendig wird, müsste man ein mit Wasser gefülltes Niveaugefäss um mehr, als 2 m senken, was praktisch unthunlich ist. Aus diesen beiden Gründen ist die I. Methode vorzuziehen.

b) Im Anschluss an die Modification der Pettersson'schen Compensationsmethode soll noch eine Combination derselben mit der Methode I erwähnt werden:

Zu diesem Zwecke müssen beide Pipetten an ihrem untern Ende graduirt sein. Soweit die eine Theilung reicht, werden alle Messungen nach O. Pettersson an dem zu untersuchenden Gase selbst vorgenommen, während das Luftvolumen im Compensator noch constant bleibt. Dann bleibt das Volum des zu untersuchenden Gases constant, während die weitem Messungen nach der Methode I im Compensator vorgenommen werden.

Ebenso gut kann man auch an beiden Pipetten sowohl Graduirungen als auch Einschnürungen anbringen, und dann bei den Messungen zunächst nach II, dann nach I vorgehen.

### III. Gasmessungen durch Bestimmung des Druckes (bei wechselndem Volumen).

Abgesehen von den Compensationsmethoden werden die Gase am exactesten durch Bestimmung des Druckes bei constantem oder bei

sonst bekanntem Volumen gemessen. Ersteren Weg hat bereits W. Hempel<sup>1)</sup> mit seinen Apparaten zur exacten Gasanalyse eingeschlagen. Durch das constante Volumen wird aber die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ausgeschlossen, denn da die zu untersuchenden Gase häufig mehr, als 50 pCt. absorbirbare Bestandtheile enthalten, so wäre es in diesem Falle nöthig, ein mit Wasser gefülltes Druckgefäß um mehr, als 5 m zu senken, um das Restgas auf das ursprüngliche Volumen zurückzuführen, was aus praktischen Gründen unmöglich ist. Ein mit Wasser gefülltes Barometerrohr muss sogar über 10 m lang sein. Die Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist daher nur bei wechselndem Volumen möglich. Nach diesem Princip der Druckmessungen bei wechselndem Volumen ist der in Fig. 2 abgebildete Apparat construiert.

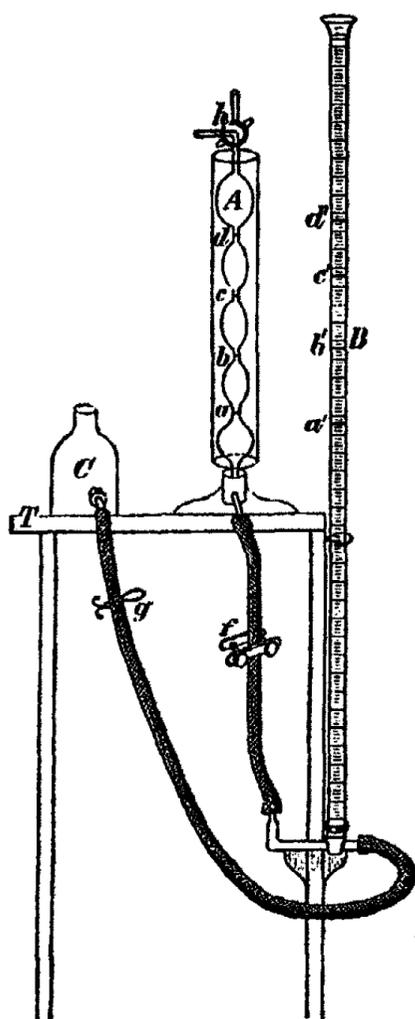


Fig. 2

T ist der Arbeitstisch, auf dem die in einen schweren gusseisernen Fuss eingekittete, mit Wassermantel umgebene Gaspipette A steht. Dieselbe ist durch einen Schlauch mit dem Manometerrohr B verbunden, das an der Seite des Tisches in verticaler Stellung befestigt und mit einer Millimeter-Theilung versehen ist. Beide stehen durch einen zweiten Kautschukschlauch mit der gemeinsamen Druckflasche C in Verbindung. Die Pipette selbst endigt oben in einen Zweiweghahn h und ist durch eine Anzahl von verengten Stellen in mehrere Abschnitte getheilt, deren Volum zwischen den einzelnen Marken a, b, c und d genau ermittelt ist. Die Marken stehen in gleicher Höhe mit den Theilstrichen der Manometerrohre a', b', c' und d'.

Ausführung der Gasmessungen: Nachdem man das zu untersuchende Gas bis an das untere Ende der Pipette angesaugt und h geschlossen hat, comprimirt man es durch Heben der Druckflasche C bis zur Marke a und schliesst den

<sup>1)</sup> Neue Methoden zur Analyse der Gase (Braunschweig 1880, S. 89—129).

Quetschhahn *g*; die feinere Einstellung erfolgt mit Hilfe der Klemmschraube *f*. Das Gas steht nun unter einem Ueberdruck, der gleich ist der Summe aus dem äussern Barometerstand und der Wassersäule, die in *B* über dem Theilstrich *a'* steht, vermindert um den Feuchtigkeitsgehalt bei der herrschenden Temperatur. Nach Absorption des ersten Gasbestandtheiles erfolgt dann die nächste Messung (nach W. Hempel's Vorgang) bei constantem Volumen, soweit die Theilung der Manometerröhre reicht, das ist für 10 — 12 pCt., wenn die Theilung 60 cm oberhalb *a'* beginnt und bis 60 cm unterhalb *a'* reicht. Wenn aber bei gesenkter Druckflasche das Sperrwasser nicht mehr bis zur Marke *a* sinkt, dann wird dasselbe bei den nächsten Messungen nicht mehr auf *a* sondern auf die Marken *b*, resp. *c* oder *d* durch Compression oder Ausdehnung eingestellt. Die Berechnung erfolgt nach I; nur wird hier an Stelle des Volums der Druck in Rechnung gestellt.

Gegenüber der Methode von W. Hempel bietet das beschriebene Verfahren folgende Vortheile:

1) Infolge der Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit ist die Druckbestimmung hier mit freiem Auge genauer als nach Hempel die Fernrohrablesung. Denn während man nach Hempel<sup>1)</sup> mit dem Fernrohr noch 0.25 mm Quecksilberdruck gleich  $\frac{0.25}{760} = 0.0329$  pCt. abliest, kann man hier mit freiem Auge noch 1 mm Wasserdruck gleich  $\frac{1}{10336} = 0.0097$  pCt. ablesen. Die Fehler der Volumsbestimmung sind sehr klein.

2) Wegen des mitunter stark verminderten Druckes hat W. Hempel an seiner Messkugel keinen Hahn angebracht, wodurch die Handhabung seines Apparates ziemlich complicirt wird; dieser Grund fällt hier weg. Deswegen ist dieses Verfahren auch bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit empfehlenswerth.

#### IV. Gasmessröhren mit Reserveräumen.

Um auch bei Gasmessungen unter constantem Druck eine ein bestimmtes Volumen umfassende Graduierung auch für andere Volumina anwenden zu können, müssen an dem Messgefässe sogenannte Reserveräume angebracht sein, um welche das Volumen der eigentlichen Messröhre vermehrt, resp. vermindert werden kann.

Die in Figur 3 abgebildete, von einem Wassermantel umgebene Gasbürette besteht aus 2 Schenkeln, von denen der eine, *A*, eine röhrenförmige Gestalt hat und zwischen *a* und *b* mit einer

<sup>1)</sup> Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 108.

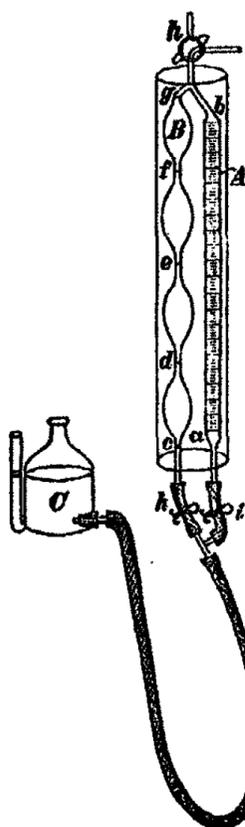


Fig. 5.

20 ccm umfassenden Theilung versehen ist, während der andere zwischen den an verengten Stellen angebrachten Marken *c* und *d*, *d* und *e*, *e* und *f* je 20 ccm, zwischen *f* und *g* 18 ccm fasst. Der Raum oberhalb der Marken *b* und *g* bis zum Hahn *h* fasst 2 ccm. Der Gesamtinhalt der beiden Schenkel von *h* einerseits bis zu den Marken *a* und *o* andererseits beträgt demnach 100 ccm. Die Gasmessungen erfolgen mit Hilfe des Niveaugefässes *C* (dessen engerer Schenkel dieselbe Weite hat wie *A*), und zwar für alle Volumina zwischen 80 und 100 ccm derart, dass das Sperrwasser in *B* mit Hilfe des Quetschhahnes *k* bei *c* festgestellt wird; für alle Volumina zwischen 60 und 80 ccm wird die Sperrflüssigkeit in *B* bei der Marke *d* festgestellt, u. s. w. — Kleinere Volumina, als 2 ccm können nicht gemessen werden.

Derartige Gasmessgefässe können bei allen möglichen gasanalytischen Apparaten Verwendung finden, so bei allen Gasbüretten, bei Orsatapparaten u. s. w., auch in Verbindung mit Compensatoren. Sie gestatten genaue Ablesungen bei verhältnissmässig geringer Länge.

Je nach Bedürfniss können leicht entsprechende Modificationen gemacht werden. So z. B. werden Gasmessgefässe, welche nur für Luftanalysen ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O$ ) Verwendung finden, nur einen Reserverraum enthalten, welcher 20.5—20.7 ccm fasst, und der röhrenförmige Bestandtheil braucht nur 1 ccm zu umfassen.

Ueberhaupt sind vorstehend beschriebene Apparate nur als Beispiele für die 4 neuen Methoden der Gasabmessung gewählt, und soweit als nöthig beschrieben. Eine ausführlichere Beschreibung von Apparaten, welche nach diesen Principien construirt sind, soll an anderer Stelle erfolgen.

Wien, im October 1897.

481. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
XX.) Die Chloraniline.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 15. November.)

Das zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen benutzte *o*-Chloranilin stammte aus der H. König'schen Fabrik in Leipzig-Plagwitz, ging bei 758 mm von 208–213° über und erwies sich bei der Analyse nach Carius als das Monochlorderivat.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.

Gef. » » 27.81.

1. 6.37 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Die Salzabscheidung begann nach 20 Minuten. Erhalten: 3.15 g Bromhydrat vom Schmp. 207–208° (reines Salz 202–204°), Dissociationspunkt 158° (reines Salz 148°). Bromgehalt: 38.60 pCt. (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 60.57.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das ätherische Filtrat schied sich ein krystallinischer Körper aus (3.05 g), welcher der Hauptsache nach das Chlorhydrat der nicht in Reaction getretenen Base war. Er schmolz bei 207° (reines Salz 204–205°) und enthielt 19.67 pCt. Chlor, während für Chloranilinchlorhydrat 21.64 pCt., für das Chlorhydrat des Verkettungsproductes 13.44 pCt. Chlor sich berechnen. Das Filtrat wurde an der Luft destillirt. Die Hauptmenge ging von 280–285° über und blieb auch in der Kälte ölig. Nach der Analyse liegt der erwartete

*o*-Chloranilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester.

$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,

vor.

Analyse: Ber. Procente: C 58.02, H 6.15, N 6.15.

Gef. » » 58.18, » 6.47, » 6.20.

2. 6.37 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester wie sub 1. Erhalten: 0.45 g Bromhydrat vom Schmp. 209°. Im Filtrat durch Chlorwasserstoff: 7.6 g Chlorhydrat (ber. 7.5 g) vom Schmp. 200–202° mit 20.58 pCt. Chlor (ber. für Chloranilinchlorhydrat: 21.64 pCt.).

Procente der Umsetzung: 8.65.

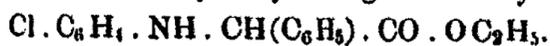
3. 6.37 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 2.53 g Bromhydrat mit 38.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 48.65.

<sup>1)</sup> XIV.—XVI. Abhandlung: Diese Berichte 30, 2303–2322; XVII.—XIX.: daselbst S. 2464–2480.

Aus dem nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebenen dunkelen Oel schieden sich nach längerem Stehen in der Kälte viereckige farblose Kryställchen aus, deren Reinigung dadurch erschwert wurde, dass sie in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Aus Ligroin schieden sich, nach vollständigem Verdampfen der Flüssigkeit, schöne Krystalle vom Schmp. 53—54° aus, welche nach der Analyse das erwartete Verkettungsproduct darstellen.

*o*-Chloranilino-*α*-phenyllessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 66.32, H 5.53.

Gef. » » 66.21, » 5.88.

Das weiterhin verwendete *m*-Chloranilin, von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen, ergab bei der Rectification von 50.3 g bei 761.5 mm folgendes Bild:

Vorlauf	0.65 g	235—247°	6.25 g
205—215°	15.40 »	Rückstand	1.34 »
215—225°	14.70 »	Summa	50.24 g
225—235°	11.90 »		

Da in der Litteratur der Sdp. 230° angegeben ist, wurde die von 225—235° übergegangene Fraction benutzt. Dieselbe besass den richtigen Chlorgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.

Gef. » » 27.79.

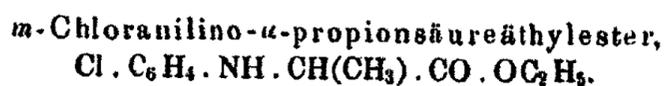
4. 6.37 g Base; 4.5 g *α*-Brompropionsäureäthylester wie sub 1. Erhalten: 4.5 g Bromhydrat (Theorie 5.20 g), Schmp. 217° (reines Salz 253—256°), Zersetzungspunkt 155° (reines Salz 177°). Bromgehalt: 38.36 (ber. 38.36) pCt.

Procente der Umsetzung: 86.54.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Filtrat fielen 5.1 g Chlorhydrat aus. Da aber die nicht in Reaction getretene Base nur 1.12 g liefern konnte, muss hier das Salz des Verkettungsproductes mit ausgefallen sein. Mit dieser Annahme stimmt der niedrige Dissociationspunkt 70° (reines *m*-Chloranilinchlorhydrat 251°) überein, ferner der Chlorgehalt, welcher in verschiedenen Portionen des öfter dargestellten Productes zwischen 10.07 und 12.72 pCt. schwankte. Für den Chlorgehalt des Verkettungsproductes berechnen sich 13.44, für Chloranilinchlorhydrat 21.64 pCt. Chlor.

Zur Isolirung des Verkettungskörpers wurde daher bei einer Wiederholung des Versuches mit 20 g Base, 14.2 g Ester, die 4 Stdn. auf 125° erhitzt wurden, nach erfolgter Umsetzung lediglich das

Bromhydrat nur durch Benzol ausgeschieden, filtrirt und das Filtrat destillirt. Der



ging zwischen  $288-294^\circ$  über, erstarrte nach kurzem Stehen und lieferte beim Umkrystallisiren aus Ligroin grosse, farblose, monokline Tafeln, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich sind. Schmp.  $40.3^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: N 6.15.

Gef. " " 6.36.

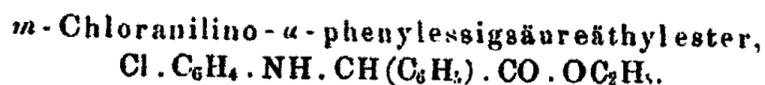
5. 6.37 g Base; 4.37 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 1.09 g Bromhydrat mit 38.33 pCt. Brom (ber. 38.36). Im Filtrat fällte Chlorwasserstoffgas 7 g Chlorhydrat vom Schmp.  $215^\circ$ , welches der Hauptsache nach das Salz der Base (Schmp.  $240-297^\circ$  Zersetzungspunkt  $251^\circ$ ) sein dürfte. Die Menge desselben sollte 6.75 g betragen, der Chlorgehalt 21.64 pCt., während er bei verschiedenen Darstellungen zu 18.71–20.48 pCt. ermittelt wurde.

Procente der Umsetzung: 20.96.

6. 6.37 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 3.69 g (Theorie 5.2 g) Bromhydrat mit 38.35 pCt. Brom (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 70.96.

Das Verkettungsproduct erschien, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin, in Form farbloser Krystallwarzen vom Schmp.  $88-88.5^\circ$ .



Analyse: Ber. Procento: C 66.82, H 5.53.

Gef. " " 66.43, " 5.53.

Das *p*-Chloranilin von König in Leipzig-Plagwitz schmolz bei  $71-72^\circ$  und war rein.

Analyse: Ber. Procente: Cl 27.79.

Gef. " " 27.49.

7. 6.37 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 4.78 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g), Schmp.  $243^\circ$  (reines Salz  $245-246^\circ$ ), Zersetzungspunkt  $184^\circ$  (reines Salz  $185^\circ$ ). Bromgehalt: 38.40 pCt. (ber. 38.36).

Procente der Umsetzung: 91.82.

Aus dem Filtrat fällte Chlorwasserstoff 4.2 g Chlorhydrat, welches das Salz des Verkettungsproductes darstellt, Schmp.  $237^\circ$ , Dissociationspunkt  $65^\circ$ . Chlorgehalt: 13.69 pCt. (ber. 13.44). Das Verkettungsproduct selbst wurde aus einer anderen Portion gewonnen, indem das Filtrat des Bromhydrates destillirt wurde. Zwischen  $300-306^\circ$  ging ein dickflüssiges Oel über, welches bisher nicht erstarrte.

*p*-Chloranilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester.  
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente: N 6.15.

Gef. » » 6.54, 6.28.

8. 6.37 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, wie sub 1. Erhalten 1.2 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g), Schmp. 228–230°. Bromgehalt: 38.26 pCt. Das Filtrat lieferte mit Chlorwasserstoff 5.7 g Chlorhydrat der Base (ber. 6.31 g) mit 20.23 pCt. Chlor (ber. 21.64).

Procente der Umsetzung: 28.08.

9. 6.37 g Base; 6.08 g  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureäthylester, wie sub 1. Erhalten 3.75 g Bromhydrat (Theorie 5.2 g) mit 38.32 pCt. Brom (ber. 38.36 pCt.).

Procente der Umsetzung: 72.11.

Das Verkettungsproduct krystallisirt leicht aus dem Filtrat und wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin in der Form farbloser Säulen und vierseitiger Tafeln vom Schmp. 87.8° erhalten:

*p*-Chloranilino- $\alpha$ -phenyllessigsäureäthylester,  
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 66.32, H 5.53.

Gef. » » 66.12, » 5.69.

Den Einfluss der Substituenten auf die Verkettung (Procente) zeigt folgende Tabelle. I. Propion-, II. Phenyllessig-, III. Isobuttersäurederivat:

100°	X		X		X · · · N-	
	· · · N	· · · N	· · · N	· · · N	· · · N	· · · N
X:	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>
I. $\uparrow$	61	54	87	94	92	92
II. $\uparrow$	49	43	71	47	72	48
III. $\uparrow$ und (?)	9	19	21	62	23	38

Es ergibt sich aus diesem Vergleich, dass für die Propionderivate (I) Chlor und Methyl in analogen Stellungen im Ganzen denselben Einfluss ausüben. Bei den Phenylacessäurederivaten (II) hatte sich ein Einfluss des Methylortes nicht gezeigt, während für Chlor der deprimirende Einfluss der Orthostelle deutlich hervortritt. Die Verkettungen mit dem Isobuttersäurerest (III) verlaufen am schlechtesten, wenn Chlor oder Methyl in Orthostellung sich befinden; während dann aber bei Chlor die Metastellung im Vergleich zur Parastellung keinen Unterschied hervorruft, hemmt Methyl in Parastellung bedeutend mehr, als in Metastellung. Ich begnüge mich fürs Erste mit der Constatirung dieser Erscheinungen und komme am Schluss der XXII. Abhandlung auf dieselben zurück.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Guntrum.

#### 482. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XXI. Die Nitroaniline.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 15. November.)

Um die Verkettung des *o*-Nitroanilins mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester zu bewirken und zugleich die nöthigen Vergleichszahlen zu erhalten, musste zunächst ausprobiert werden, bei welchen Temperaturen die Nitrobasen reagiren und bei welchen Temperaturen ihre Bromhydrate noch beständig sind. Die Vorversuche ergaben u. A., dass zur Erzielung übereinstimmender Resultate die bei der Reaction entstandenen Bromhydrate durch Ausziehen mit heissem Aether von den nicht in Reaction getretenen Basen, sowie von den Verkettungsproducten getrennt werden müssen.

1. 6.9 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 100° ergaben kein Bromhydrat. Das Gemisch blieb flüssig und ging mit Aether vollständig in Lösung. Chlorwasserstoff fällte 7.8 g Salz (ber. 8.67) mit 19.02 pCt. Chlor (ber. 20.34). Dieses Salz schmolz wie das aus reiner Base bereitete bei 152–153° und dissociirte ebenso wie reines Salz bei 42°.

Procente der Umsetzung: 0.

2. 6.9 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten 0.75 g Bromhydrat vom Schmp. 199° (reines Salz: 195–198°), Dissociationspunkt 150° (reines Salz 121°). Bromgehalt: 36.36 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.55 g Salz (ber. 7.54 g) vom Schmp. 142–145°, Dissociationspunkt 66° mit 19.29 pCt. Chlor

(ber. 20.34). Es waren mithin nur Spuren des Chlorhydrates des Verkettungsproductes ausgefallen.

Procente der Umsetzung: 18.71.

Um das Verkettungsproduct isoliren zu können, musste man daher auf höhere Temperaturen gehen, wobei natürlich nicht mehr darauf zu rechnen war, das *o*-Nitroanilinbromhydrat quantitativ zu fassen. Es erwies sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als am günstigsten.

69 g Base und 45.25 g Ester werden 12 Stunden auf 160–170° erhitzt. Die Masse wird mit Aether und Chloroform versetzt und nach längerem Stehen von dem sich absetzenden braunen Oel abfiltrirt. In das Filtrat wird Chlorwasserstoff eingeleitet, das gefällte *o*-Nitroanilinchlorhydrat wird abfiltrirt, das Filtrat mehrere Male mit Wasser geschüttelt, geschieden, getrocknet und der Verdunstung an der Luft überlassen. Die allmählich entstehenden Krystalle (5 g) werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der

*o*-Nitroanilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester.



bildet orangegelbe Nadeln, die bei 138° zusammensintern und bei 142.5° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 11.76.

Gef. » » 12.08.

3a. 6.9 g Base; 4.87 g Bromisobuttersäureäthylester ergaben, 4 Stunden auf 100° erhitzt, keine Umsetzung.

3b. 6.9 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten: 0.105 g Bromhydrat (Theorie 5.47), Schmp. 185–187°. Im Filtrat 7.75 g Chlorhydrat (ber. 8.55) vom Schmp. 146–149°, Dissociationspunkt 45°. Chlorgehalt 19.69 pCt. (ber. 20.34).

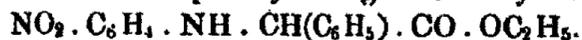
Procente der Umsetzung: 2.03.

4. 6.9 g Base; 6.05 g  $\alpha$ -Bromphenyllessigsäureäthylester; wie sub 1. Erhalten: 2.31 g Bromgehalt (Theorie 5.47 g) mit 36.17 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 42.28.

Nach dem Verdunsten des Aethers erschienen orangegelbe dicke Prismen, die aus einem Gemisch von Aether und Ligroin umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 69–69.5° besaßen.

*o*-Nitroanilino-phenyllessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.33.

Gef. » » 64.04, » 5.76.

*m*-Nitroanilin.

5. 6.9 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.24 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 217° (reines Salz 247°), Dissociationspunkt 173° (reines Salz 185°). Bromgehalt: 36.03 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.1 g Chlorhydrate, Schmp. 208° (reines *m*-Nitroanilinchlorhydrat: 215°), Dissociationspunkt 46° (reines Salz 119°). Chlorgehalt: 15.93 pCt. (ber. für Nitroanilinsalz: 20.34 pCt., für das Salz des Verkettungsproductes: 12.93 pCt.). Es bestand somit das Chlorhydrat aus einem Gemisch.  
Procente der Umsetzung: 59.23.

Der *m*-Nitroanilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,

krystallisirt leicht aus den ätherischen Filtraten und stellt kleine gelbe Nadelchen dar vom Schmp. 203°.

Analyse: Ber. Procente: C 55.93, H 5.93.

Gef. » » 55.55, » 5.80.

6. 6.9 g Base; 4.5 g Brompropionester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten: 4.76 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 201°; Bromgehalt: 36.67 pCt. (ber. 36.53). Im Filtrat: 0.7 g Chlorhydrat (ber. 1.14) vom Schmp. 203°, Dissociationspunkt 58° mit 20.18 pCt. Chlor (ber. für Nitroanilinchlorhydrat 20.34 pCt.).

Procente der Umsetzung: 86.95.

7a. 6.9 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, 4 Stunden auf 100°. Erhalten 0.47 g (Theorie 5.47 g), Bromhydrat mit 36.34 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 8.54.

7b. 6.9 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 6. Erhalten: 1.25 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 233–234°; Dissociationspunkt 153°. Bromgehalt: 36.55 pCt. Im Filtrat: 6.18 g Chlorhydrat (ber. 6.38 g), Schmp. 208°, Dissociationspunkt 67°; Chlorgehalt: 20.58 pCt. (ber. 20.34 pCt.).

Procente der Umsetzung: 22.90.

8. 6.9 g Base, 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, wie sub 5. Erhalten: 4.22 g Bromhydrat (ber. 5.47 g). Bromgehalt: 35.62 pCt. (ber. 36.53 pCt.)

Procente der Umsetzung: 77.15.

Aus dem Filtrat des Bromhydrates krystallisirte zuerst das Verkettungsproduct, während späterhin braune Krystallwarzen von *m*-Nitroanilin sich ausschieden.

*m*-Nitroanilino- $\alpha$ -phenylessigsäureäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Aus Aether-Ligroingemisch wurden hellgelb gefärbte, rhombische Tafeln vom Schmp. 83–84° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.83.  
Gef. » » 64.00, » 5.45.

*p*-Nitroanilin.

9. 6.9 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 0.29 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g), Schmp. 234° (*p*-Nitroanilinsalz: 225°), Dissociationspunkt 119° (reines Salz 138°). Im Filtrat 8.2 g Chlorhydrat (ber. 8.22 g), Schmp. 193° (*p*-Nitroanilinsalz 203–207°), Dissociationspunkt 48° (reines Salz 64°); Chlorgehalt: 20.02 pCt. (ber. 20.34 pCt.).

Procente der Umsetzung: 5.80.

10. 6.9 g Base; 4.5 g Brompropionester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten: 4.4 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g); Schmp. 218°, Dissociationspunkt 125°; Bromgehalt: 36.13 pCt.

Procente der Umsetzung: 80.29.

Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrates wurde das nicht in Reaction getretene *p*-Nitroanilin durch Salzsäuregas gefällt. Das Verkettungsproduct schied sich beim Eindampfen des ätherischen Filtrats in Form gelber Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt wurden. Schmp. 86–87°.

*p*-Nitroanilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 55.47, H 5.88, N 11.76.  
Gef. » » 55.80, » 5.93, » 11.77.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig, Aceton und heissem Aether, schwer löslich in kaltem Aether und in Wasser.

Die Verseifung des Esters wurde durch wässrige Kalilauge bewirkt. Die durch Schwefelsäure ausgefällte Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Goldgelbe Tafeln, Schmp. 147°. Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroin.

Die

*p*-Nitroanilino- $\alpha$ -propionsäure.  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ ,

enthält ein Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum nur bei 105° entweicht, an der Luft aber rasch wieder aufgenommen wird.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 8.57, N 12.28.  
Gef. » » 8.60, » 12.11.

11a. 6.9 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester gaben, 4 Stunden auf 100° erhitzt, keine Umsetzung.

11b. 6.9 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub. 10. Erhalten: 0.47 g Bromhydrat mit 36.54 pCt. Brom, Schmp. 224°, Dissociationspunkt 131°. Im Filtrat 6.85 g Chlorhydrat (ber. 7.99)

mit 20.17 pCt. Chlor (ber. für Nitroanilinchlorhydrat: 20.34) Schmp. 204°. Dissociationspunkt 64° (vgl. sub 9).

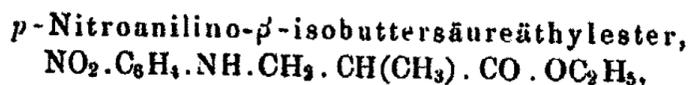
Procente der Umsetzung: 8.40.

Zur Darstellung des Verkettungsproductes wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, die den Einfluss der Zeit bei 140° erkennen lassen:

30 Minuten: kein Umsatz,	} Umsetzung.
1 Stunde: 16—18 pCt.	
4 Stunden: 27—29 »	

Nach der Trennung vom Bromhydrat durch Extrahiren mit siedendem Aether wurde aus der Aetherlösung die nicht in Reaction getretene Base durch Chlorwasserstoffgas als Salz gefällt, das Filtrat eingedampft, der Bromisobuttersäureester durch Erhitzen im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 74° dar, welche in Alkohol, Benzol, Ligroin, Eisessig, Aceton und heissem Aether leicht, in kaltem Aether schwer löslich sind.

Vermuthlich liegt hier, nach Analogie der sonstigen Verkettungen<sup>1)</sup>, die  $\beta$ -Verbindung:



vor.

Analyse: Ber. Procente: C 57.14, H 6.35.  
Gef. » » 56.70, » 6.37.

Die sub 10 und 11 beschriebenen Versuche wurden von Hrn. stud. Hellmann ausgeführt.

12. 6.9 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, wie sub 9. Erhalten: 3.45 g Bromhydrat (Theorie 5.47 g) mit 36.15 pCt. Brom (ber. 36.53 pCt.).

Procente der Umsetzung: 68.07.

Das Verkettungsproduct krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in gelben, triklenen, dicken Tafeln mit pseudomonoklinem Habitus.

Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 5.33.  
Gef. » » 63.95, » 5.58.

Der *p*-Nitroanilino-phenylessigsäureäthylester schmilzt bei 120—120.5°.

<sup>1)</sup> Vgl. Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 776 sub 7.

488. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
 XXII. Nitrotoluidine im Vergleich mit den Nitro- und Chlor-  
 Anilinen.

(Eingegangen am 15. November.)

Nitrotoluidin,  $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$ , Schmp. 77.5°.

1. 7.6 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester; 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 4.15 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g) vom Schmp. 248° (Salz aus der Base 238°), Dissociationspunkt 170° (reines Salz 224°); Bromgehalt 34.38 (ber. 34.33) pCt. Die Abscheidung des Bromhydrates hatte nach 15 Minuten begonnen. Im ätherischen Filtrat fielen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas 7.05 g Chlorhydrat aus, welche nach Schmp. (188°; reines Nitrotoluidinchlorhydrat 239°), Dissociationspunkt (40°; reines Salz 111°) und Chlorgehalt (14.15 pCt., ber. 18.83 für Nitrotoluidin-Chlorhydrat) ein Gemenge des Chlorhydrates der Base mit dem des Verkettungsproductes sein müssen.

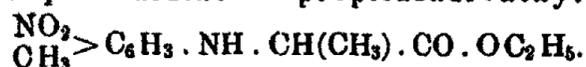
Procente der Umsetzung: 71.05.

2. 7.6 g Base; 4.5 g Brompropionsäureester. 4 Stunden bei 125–130°. Erhalten 5.13 g Bromhydrat, Schmp. 229–230°; Bromgehalt: 34.24 pCt. Im Filtrat durch Chlorwasserstoff: 7.72 g Salz vom Schmp. 100–105°, Dissociationspunkt 54°, welches der Hauptsache nach das Chlorhydrat des Verkettungsproductes war, da es 12.81 pCt. Chlor enthielt, während 12.30 berechnet sind.

Procente der Umsetzung: 88.18.

Zur Isolirung des Verkettungsproductes, des

2-Nitro-*p*-toluidino- $\alpha$ -propionsäureäthylesters,



wurde das ätherische Filtrat des Bromhydrates verdunstet. Der ölige Rückstand schied nach längerem Stehen Krystalle aus, die mechanisch vom Oel getrennt wurden. Durch Umkrystallisiren aus viel kaltem Alkohol wurden orangegelbe grosse Prismen vom Schmp. 64° erhalten.

Analyse: Ber. Procents: N 11.11.

Gef. » » 11.20.

3. 7.6 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 2.42 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g), Schmp. 244°, Dissociationspunkt 185°; Bromgehalt: 34.35 pCt. Im Filtrat 5.5 g Chlorhydrat (ber. 5.5 g) vom Schmp. 211–214°, Dissociationspunkt 93°; Chlorgehalt: 18.43 pCt. (ber. für Nitrotoluidinchlorhydrat 18.83). Hier war also nicht das Chlorhydrat des Verkettungsproductes ausgefallen.

Procente der Umsetzung: 41.58.

Das Verkettungsproduct selbst wurde nur in geringer Menge krystallinisch erhalten und stellte, nach dem Umkrystallisiren aus heissem, mit einigen Tropfen Alkohol versetzten Wasser, derbe gelbliche Krystalle vom Schmp. 80° dar.

4. 7.6 g Base; 6.08 g Phenylbromessigester, 4 Stunden bei 100°. Erhalten 4.9 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.07 pCt. (ber. 34.33) Brom.

Procente der Umsetzung: 83.55.

5. 15.22 g Base; 12.16 g Ester, 4 Stunden bei 120°. Erhalten 9.68 g (Theorie 11.66 g) Bromhydrat mit 33.81 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 81.75.

Das Verkettungsproduct ist bisher nicht im krystallinischen Zustand erhalten worden.

Nitrotoluidin,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$ , Schmp. 128°.

6. 7.6 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Kein Bromhydrat. Die Base hatte sich nicht aufgelöst. Aus der ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoff: 8.4 g Chlorhydrat (Theorie 9.42 g) vom Schmp. 197° (reines Salz 199—200°), Dissoziationspunkt 62° (reines Salz 58°), mit 18.69 pCt. Chlor (ber. 18.83).

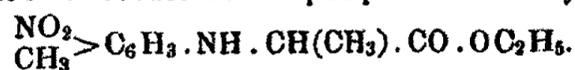
Procente der Umsetzung: 0.

7. 7.6 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125—130°. Erhalten: 2.5 g Bromhydrat (Theorie 5.82 g) mit 34.09 pCt. (ber. 34.33) Brom. Schmp. oder Dissoziationspunkt wie bei reinem Salz 240° bzw. 156°. Im Filtrat: 4.6 g Chlorhydrat (ber. 5.38 g) mit 18.26 pCt. Chlor, Schmp. 172—173°, Dissoziationspunkt 60°.

Procente der Umsetzung: 42.44.

Das Filtrat vom Chlorhydrat wurde nach dem Verdunsten des Aethers rasch fest. Die aus sehr zarten seidenglänzenden Nadelchen bestehenden Krystalle wurden aus siedendem Alkohol, später aus siedendem Ligroïn und Alkohol umkrystallisirt. So wurden schliesslich gelbe kleine Prismen vom Schmp. 103—104° erhalten.

5-Nitro-*o*-toluidino- $\alpha$ -propionsäureäthylester.



Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.14.

Der Körper ist in Aether leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Aethyl-, sowie in Methyl-Alkohol, Aceton, Benzol sehr leicht löslich. In Eisessig ist er leicht, in heissem Ligroïn leichter, als in kaltem löslich.

8. 7.6 g Base; 4.87 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 7. Erhalten 0.19 g Bromhydrat mit 32.83 pCt. Brom. Im Filtrat 8.1 g

Chlorhydrat (ber. 9.12 g) mit 18.38 pCt. Chlor, Schmp. 199° Dissociationspunkt 58°.

Procente der Umsetzung: 8.26.

9. 7.6 g Base; 6.08 Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 2.63 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.32 pCt. Brom (ber. 34.33).

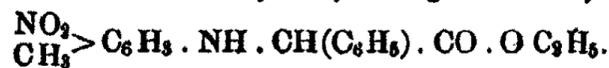
Procente der Umsetzung: 45.86.

10. 15.22 g Base; 12.16 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 7.02 g Bromhydrat mit 34.2 pCt. Brom, ber. 11.66 g.

Procente der Umsetzung: 59.97.

Das Reactionsproduct krystallisirte, nachdem durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas die nicht umgesetzte Base entfernt worden war, aus dem ätherischen Filtrat des Chlorhydrates allmählich aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden hellgelbe, dicke Nadeln vom Schmp. 118.3° erhalten.

5-Nitro-*o*-toluidinophenyllessigsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: C 64.96, H 5.73.

Gef. . . » . . . » 64.92, » 6.10.

Nitrotoluidin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$  Schmp. 117°.

11. 7.6 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester. 4 Stunden bei 100°.

Die bei 100° noch feste Base löste sich nach 20—35 Minuten auf; nach dem Erkalten wurde die Masse fest, aber nur Spuren Bromhydrat blieben als im Aether unlöslich zurück. Die ätherische Lösung gab mit Chlorwasserstoffgas 8.75 g Nitrotoluidinchlorhydrat (ber. 9.42 g). Schmp. 175° (reines Salz: 170—171°), Dissociationspunkt 45° (reines Salz 46°), Chlorgehalt 18.27 (ber. 18.83) pCt.

Procente der Umsetzung: 0.

12. 7.6 g Base; 4.5 g Ester. 4 Stunden bei 125—130°.

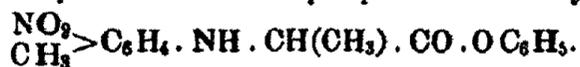
Erhalten 0.38 g Bromhydrat, durch Chloroform gereinigt, nachdem die Anwendung von Aether ergeben hatte, dass dem Salz Base beigemischt war; Schmp. 203—204° (Nitrotoluidinbromhydrat: 229—230°), Dissociationspunkt 106° (reines Salz 112°); Bromgehalt 34.38 (ber. 34.33) pCt. Im Filtrat durch Chlorwasserstoffgas: 6.21 g Nitrotoluidinchlorhydrat, Schmp. 172—173° (reines Salz 170—171°), Dissociationspunkt 60° (reines Salz 46°), Chlorgehalt 18.79 pCt. (ber. 18.83).

Procente der Umsetzung: 6.58.

Das Verkettungsproduct wurde isolirt, indem das Filtrat des Chlorhydrates partiell verdampft, der sich ölig unten abscheidende Brompropionester im Scheidetrichter getrennt wurde. Die in diesem

sowie in der Aetherschicht allmählich sich absetzenden Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in der Form besonders schöner orangefarbener Prismen vom Schmp. 62° erhalten.

3 - Nitro - *p* - toluidino -  $\alpha$  - propionsäureäthylester,



Analyse: Ber. Procente: N 11.11.

Gef. » » 11.24.

13. 7.6 g Base; 4.87 g Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 12. Erhalten 0.16 g Bromhydrat mit 32.44 pCt. Brom; 8.5 g Chlorhydrat (ber. 9.17 g) mit 18.11 pCt. Chlor.

Procente der Umsetzung: 2.75.

14. 7 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°.

Erhalten 1.0 g Bromhydrat (Theorie: 5.82 g) mit 34.75 pCt. Brom (ber. 34.75 pCt.).

Procente der Umsetzung: 17.18.

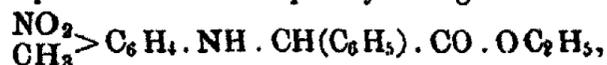
15. 15.22 g Base; 12.16 g Ester. 4 Stunden bei 120°.

Erhalten 4.59 g Bromhydrat (ber. 11.66 g) mit 31.64 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 86.27.

In das ätherische Filtrat des Bromhydrates wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, das ausfallende Nitrotoluidinchlorhydrat abfiltrirt, das Filtrat durch Umschütteln mit Wasser vom Chlorwasserstoff befreit und dann die ätherische Schicht verdunstet. Der hierbei erhaltene feste Rückstand wurde aus Aether und aus Ligroin umkrystallisirt.

3 - Nitro - *p* - toluidino -  $\alpha$  - phenyllessigsäureäthylester.



stellt gelbrothe Krystallwarzen vom Schmp. 106° dar.

Analyse: Ber. Procente: C 64.96, H 5.73.

Gef. » » 64.68, » 5.88.

Ehe ich zur Discussion der gewonnenen Resultate übergehe, muss ich noch dankend die werthvolle Hilfe erwähnen, die mir auch bei den Versuchen mit den nitrirten Basen die HHrn. Dr. H. Gunt- rum und stud. Blumfeld geleistet haben.

Der Einfluss der Nitrogruppe auf den Verkettungsverlauf äussert sich folgendermaassen:

Am stärksten hemmt, wie schon oft beobachtet, die Orthostelle, dann folgt die Parastelle, während relativ am günstigsten für die Ankettung der Säurereste an den Stickstoff des Aminorestes die Metastelle erscheint.

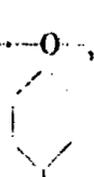
In der folgenden Tabelle sind die bei 100° gewonnenen Procente der Umsetzung, sowie in Klammern die bei 120 bzw. 130° erhaltenen aufgeführt.

	I.	II.	III.
1.	0 [14]	0 [2]	42
2.	59 [87]	9 [28]	77
3.	5 [81]	0 [8]	68
4.	0 [7]	[3]	17 [86]
5.	71 [88]	[42]	84 [82]
6.	0 [42]	[3]	45 [60]

Der Einfluss der Methylgruppe im Benzolkern wechselt: Die zum Aminorest paraständige Methylgruppe deprimirt bei den Orthonitrobasen und zwar am stärksten bei der Verkettung mit dem Phenylsiggesterrest (III 1 und 4); sie erhöht bei den Metanitrobasen (vgl. 2 mit 5).

Die metaständige Methylgruppe (6) deprimirt für alle drei Säurereste. Was die letzteren betrifft, so erscheint wiederum, wie so oft schon beobachtet, der Isobuttersäurerest (II) als der ungünstigste, der Phenyllessigsäurerest (III) jedoch als der günstigste für die Verkettung, günstiger noch, als der Propionrest (I), und hierin liegt der Hauptunterschied zwischen den Nitrobasen und den früher studirten Toluidinen und Chloranilinen, wie die folgende Tabelle zeigt. In der Tabelle sind die für 100° geltenden Umsetzungsproducte aufgeführt.

I. bedeutet Propionrest  $\leftarrow \text{---} \overset{\text{I}}{\text{O}} \text{---}$

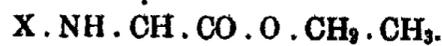


III. bedeutet Phenyllessigrest  $\leftarrow \text{---} \overset{\text{III}}{\text{O}} \text{---}$

	Ortho		Meta		Para		
	I.	III.	I.	III.	I.	III.	
CH <sub>3</sub>	54	48	94	48	92	48	Toluidine
Cl	61	49	87	71	92	72	Chloraniline
NO <sub>2</sub>	0	42	59	77	5	68	Nitroaniline
NO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	0	17	71	84	0	45	Nitrotoluidine

Es liegt nahe, daran zu denken, dass diese Erscheinung auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, welche den Unterschied zwischen Nitro einerseits und Methyl bzw. Chlor andererseits bei den bekannten Regeln für die Substitutionen im Benzolkern bedingt. Vorläufig lässt sich diese Ursache nicht näher charakterisiren.

Für die beschriebenen Verkettungsreactionen ist der Einfluss der Temperatur bei einzelnen Combinationen ungleich, wie die folgende Skala für die Propionsäurederivate zeigt:

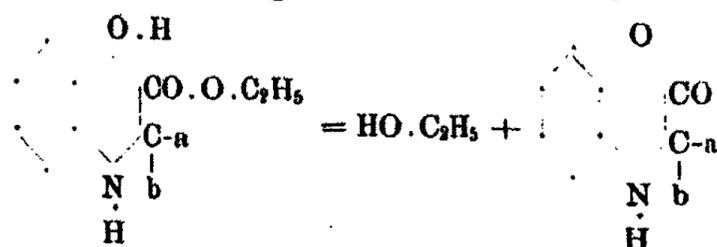


Die Umsetzungen in Procenten waren bei

		100°	120° bzw. 130°
I.	2. NO <sub>2</sub> 4. CH <sub>3</sub>	0	7
II.	2. NO <sub>2</sub> —	0	14
III.	4. NO <sub>2</sub> 3. CH <sub>3</sub>	0	42
IV.	4. NO <sub>2</sub> —	5	81
V.	1. CH <sub>3</sub> —	54	97
VI.	3. NO <sub>2</sub> —	59	87
VII.	3. NO <sub>2</sub> 4. CH <sub>3</sub>	71	88
VIII.	4. CH <sub>3</sub> —	92	93

Ortho-Methyl (V) überflügelt bei höherer Temperatur sogar das folgende Meta-Nitro um 10 Procent, ein Unterschied, der ausserhalb der Versuchsfehler liegt und dafür spricht, dass die einzelnen Radicale durch die Wärmestösse bald leichter bald schwieriger aus den collidirenden Positionen gedrängt werden.

Inzwischen habe ich meine Studien auch auf die Aminophenole ausgedehnt, bei denen indess quantitativ vergleichende Versuche nicht möglich waren, da die Orthohydroxylgruppe, wie zu erwarten, zu Ringschliessungen im Sinne des Schemas



Veranlassung gab, worüber ich demnächst berichten werde.

#### 484. N. Menschutkin: Zur Kenntniss der aliphatischen Kohlenstoffketten.

(Eingegangen am 18. November.)

Vorliegende Untersuchung hat den Zweck, die Verkettung der Kohlenstoffatome zu aliphatischen Ketten und die Eigenschaften der solche Ketten enthaltenden Verbindungen mittelst Aenderung der Umsetzungsgeschwindigkeiten zu erforschen. Zwei Umsetzungen der aliphatischen Amine und der aliphatischen Alkohole wurden zum Studium ausgewählt: 1. die Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl und 2. die Esterificirungsgeschwindigkeit der Alkohole.

##### I. Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl.

Bevor wir zur Beschreibung und Besprechung der Experimentaluntersuchung schreiten, müssen wir die Aenderungen in der Schreibweise der Strukturformeln der isomeren aliphatischen Verbindungen angeben, welche unbedingt nothwendig sind, um die oben gestellte Frage zu beantworten.

Da die Geschwindigkeitsconstante unsere einzige Date für jede isomere Verbindung mit der ihr eigenthümlichen Kohlenstoffkette darstellt, so muss dieser einen Date nur eine Veränderliche in der Struc-

turformel der Verbindung entsprechen. Um dieser Forderung zu entsprechen und die Strukturformeln der isomeren aliphatischen Verbindungen, zunächst der Amine, einander vergleichbar zu machen, werden wir ihre Formeln in der Art schreiben, dass in ihnen die Seitenketten als einzige Veränderliche auftreten. Als erstes Glied der Kette lassen wir immer die Amidogruppe auftreten, das letzte Glied der Kohlenstoffkette bildet immer die Methylgruppe. Um die Stellung der Seitenketten in der Hauptkette anzugeben, werden die Kohlenstoffatome der Hauptkette, an welchen die Seitenketten haften, durch griechische Buchstaben bezeichnet. Das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist dasjenige, welches mit dem Stickstoffatom der Amidogruppe verbunden ist; diesem  $\alpha$ -Atom entspricht die  $\alpha$ -Seitenkette — in unserem Fall die Methylgruppe  $\text{CH}_3$  — und die isomere Ordnung der Amine mit solcher Seitenkette wird als  $\alpha$ -Ordnung bezeichnet. Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Hauptkette ist dem  $\alpha$ -Atom nächstliegend, ihm entspricht die  $\beta$ -Seitenkette, welche die  $\beta$ -Ordnung der Amine charakterisirt u. s. w. An dem Beispiel der Pentylamine wollen wir das Gesagte in Strukturformeln wiedergeben:

$\alpha$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Amin des Propylmethylcarbinols.

$\beta$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Amin des activen Amylalkohols.

$\gamma$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ , Isoamylamin.

Befindet sich bei dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die Aethylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  als Seitenkette, so wird das Amin als  $\alpha'$  bezeichnet.

$\alpha'$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Amin des Diäthylcarbinols.

Zwei Seitenketten werden durch zwei griechische Buchstaben wiedergegeben. Sind die beiden Ketten mit einem Kohlenstoffatom verbunden, so wird diese Lage der Seitenketten an der zweimaligen Wiederholung desselben Buchstaben erkannt. Haften die Seitenketten an verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette, so werden sie durch zwei, den betreffenden Kohlenstoffatomen zugehörige Buchstaben bezeichnet.

$\alpha\alpha$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Amin des Dimethyläthylcarbinols.

$\alpha\beta$ -Pentylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ , Amin des Methylisopropylcarbinols.

Diese Andeutungen der Nomenclatur der isomeren aliphatischen Verbindungen werden genügen, um auch in complicirteren Fällen das

Richtige zu treffen, und wir gehen zu der Beschreibung der Experimentaluntersuchung über.

Die Versuchsbedingungen der Umsetzung der primären Amine mit Bromallyl waren die nämlichen, wie bei meinen früheren Versuchen mit Aminen<sup>1)</sup>: 2 Moleküle Amin und 1 Mol. Bromallyl treten in Wechselwirkung bei 15-facher Verdünnung mit Benzol und bei 00°. Aus den Versuchsdaten wird die Constante:

$$k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

berechnet. Alle Einzelheiten der Versuche sind in einer ausführlicheren Abhandlung im Journal der russischen Physiko-chemischen Gesellschaft<sup>2)</sup> beschrieben; in der vorliegenden Abhandlung werden nur die allgemeinen Resultate der Arbeit gegeben und besprochen.

Zur Untersuchung gelangten: Methylamin, Aethylamin, die beiden Propylamine, alle vier Butylamine, sechs Pentylamine und Heptylamin. Die gefundenen Geschwindigkeitsconstanten der Umsetzung dieser Amine mit Bromallyl sind in der folgenden Tabelle (S. 2778) gegeben.

Wir wollen die erhaltenen Resultate unter folgenden Abschnitten besprechen: 1. die Bildung der Kohlenstoffkette; 2. die Eigenschaften der offenen Kohlenstoffkette sowie der Hauptkette; 3. Einfluss der Seitenketten auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Bildung dieser verschiedenen Kohlenstoffketten, kann durch regelmässig verlaufende, eigenthümliche Veränderungen der Geschwindigkeitsconstanten gekennzeichnet werden, da alle diese Prozesse unter Verlust an Umsetzungsgeschwindigkeit vor sich gehen.

1. Die Bildung einer Kohlenstoffkette, wobei die Kohlenstoffatome durch einfache Bindung verkettet werden, geschieht unter starker Geschwindigkeiterniedrigung, was aus dem Vergleich der Geschwindigkeitsconstante des Methylamins mit derjenigen des Aethylamins zu sehen ist:

	K
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$	8302.
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	3807.

Die Constante des Aethylamins ist um mehr als die Hälfte kleiner, als die des Methylamins. Ist einmal die kleinste Kette entstanden, so ist deren Verlängerung zur Hauptkette, wie wir sehen werden, unter verhältnissmässig unbedeutendem Geschwindigkeitsverlust zu erreichen. Bevor wir aber die Eigenschaften der Hauptkette studiren, wollen wir ein Merkmal der offenen Kohlenstoffketten angeben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 2.

<sup>2)</sup> J. d. russischen ph.-chem. Gesellschaft 29, 444.

Tabelle I.

	Methylamin	Aethylamin	Propylamin	Butylamin	Pentylamin	Heptylamin
$\gamma$	$H_2N \cdot CH_3$ 8302	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 3807	$H_2N \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$ 3783	$H_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ 3886	$H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ 3790	$H_2N \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ 3537
$\beta$				$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ 2759	$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ —	
$\alpha$		$H_2N \cdot CH \cdot CH_3$ 1257	$H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 1240	$H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 1189	$H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 672	
$\alpha$						
" $\beta$					$H_2N \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ 586	
" $\beta\beta$					$H_2N \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ —	
" $\alpha$		$H_2N \cdot C \cdot CH_3$ 314	$H_2N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ 270			

2. Die offene Kohlenstoffkette der Amine wird dadurch gekennzeichnet, dass, ungeachtet der verschiedenen Zusammensetzung oder ihrer verschiedenen Structur, für ein und dasselbe Amin die Geschwindigkeitsconstante bei dem Versuche mit Brommethyl immer einige Male grösser ist, als die mit dem Bromallyl erhaltene Constante. Indem ich auf meine letzte Abhandlung verweise, in welcher viele solcher Beispiele untersucht worden sind, führe ich nur die folgenden vier an, bei denen die angewandten Amine am meisten der Structur nach sich unterscheiden:

	Constante mit $\text{CH}_3\text{Br}$	Constante mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , Methylamin . . . . .	31910	8302
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Propylamin . . . . .	15215	3783
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , secund. Butylamin . . . . .	5091	1200
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , tert. Butylamin . . . . .	1822	314
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		

Wie gesagt, diese Beziehungen sind für die aliphatischen Amine bezeichnend, denn bei den aromatischen Amidoverbindungen, bei welchen die Amidogruppe an dem Kohlenstoffatom im Benzolkerne sitzt, werden wir gerade das Gegentheil beobachten.

3. Die Hauptkette und ihre Eigenschaften. Ist die Bildung der kleinsten offenen Kohlenstoffkette zu Stande gekommen, so erfolgt ihre Verlängerung unter geringem Geschwindigkeitsverlust. Wir wollen zunächst die Geschwindigkeitsconstanten der primären Amine normaler Structur betrachten, die ausser der Hauptkette keine Seitenketten haben, und mit dem Aethylamin, dem ersten Amin, welches überhaupt eine Kette enthält, anfangen. Folgende Zusammenstellung zeigt die Constanten der untersuchten normalen Amine an.

	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3807
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3783
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3886
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3790
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3537.

Die normalen Amine bilden eine gut charakterisirte, homologe Ordnung: die Geschwindigkeitsconstanten sind hier die grössten unter allen primären Aminen und untereinander nahezu gleich, oder, vielleicht richtiger, mit steigendem Molekulargewichte wird die Constante der normalen Amine unbedeutend kleiner. Die Grösse der Constante (3600—3800) giebt ein Merkmal ab, um die normalen Amine zu erkennen. Sie zeigt ferner, dass die Verlängerung der Hauptkette durch die hinzutretende Methylgruppe  $\text{CH}_3$  einen kleinen Einfluss ausübt.

Dieses letztere Verhalten ist ein Merkmal der Hauptkette: wir treffen es bei allen Ordnungen der isomeren Amine. Um dieses zu beweisen, geben wir folgende Geschwindigkeitsconstanten der  $\alpha$ -Amine und der  $\alpha\alpha$ -Amine.

$\alpha$ -Amine	k	$\alpha\alpha$ -Amine	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$	1257	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	314
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1200	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	270
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1189		

Diese Zusammenstellung zeigt, dass, wenn einmal die kleinste Kette, die für die isomere Ordnung bezeichnend ist, entstanden ist, die Verlängerung der Hauptkette ohne nennenswerthen Geschwindigkeitsverlust vor sich geht. Dieses hat zur Folge, dass wir die Constanten jeder isomeren Ordnung der Amine mit höherer Kohlenstoffatomzahl vorhersagen können, wenn wir die Geschwindigkeitsconstante eines einzigen Amins derselben Ordnung mit kleinerer Kohlenstoffatomzahl wissen. Es ergibt sich ferner, dass, wie die normalen Amine durch die Constante 3800 gekennzeichnet werden, so die  $\alpha$ -Amine die Geschwindigkeitsconstante 1200 und die  $\alpha\alpha$ -Amine die Constante 290 haben. Wir kommen zu dem wichtigen Schluss, dass alle Ordnungen isomerer Amine eine ihrer Structur entsprechende constante Umsetzungsgeschwindigkeit haben. Nach dem oben Gesagten würden die  $\gamma$ -Amine, wie aus der Tabelle ersichtlich, eine Constante von etwa 3000 haben, die  $\beta$ -Amine von 2700, die  $\alpha\beta$ -Amine etwa 600 u. s. w. Die Bestimmung der Geschwindigkeitsconstante der Umsetzung der primären Amine mit Bromallyl kann also zur Bestimmung der Structur ihrer Kohlenstoffkette dienen.

Wir haben somit die Bildung der Hauptkette und ihre wichtigste Eigenschaft erforscht. Eine andere, ihr zugehörige Eigenschaft wird uns die Betrachtung des Einflusses der Seitenketten geben, welche die oben gegebenen Grössen der Constanten der isomeren Ordnungen der Amine reguliren.

4. Die Seitenketten und ihr Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Amine verschiedener isomerer Ordnungen, ausser der Hauptkette, enthalten Ketten mit verschiedenem Kohlenstoffskelett, deren Bildung und Eigenschaften wir durch die oben angewandte Methode erforschen können. In dem System unserer Formeln für die isomeren Amine ist die Verschiedenheit des Kohlenstoffskeletts durch die Seitenketten bedingt, welche in verschiedener Zahl an die Kohlenstoffatome der Hauptkette sich anschmiegen.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass alle Ordnungen der isomeren Amine kleinere Geschwindigkeitsconstanten aufweisen, als die Ordnung der Amine normaler Structur. Die Seitenketten, sobald sie sich mit den Kohlenstoffatomen der Hauptkette verketteten, drücken die Umsetzungsgeschwindigkeit herab. Wie die Bildung der kleinsten Kohlenstoffkette überhaupt (s. oben), so ist auch die Bildung der kleinsten Seitenkette nur unter Geschwindigkeitsverlust zu erreichen. Eine solche Bildung der Seitenkette, nämlich unter Verlust der Geschwindigkeit, ist für die aliphatischen Amine charakteristisch und zeigt an, dass in diesen Verbindungen die Structur der Hauptkette, also die einfache Bindung der Kohlenstoffatome, d. h. die Verbindung eines jeden Kohlenstoffatoms mit je zwei Atomen Wasserstoff, dieser Kette die Befähigung giebt, Amine mit grösstmöglicher Umsetzungsgeschwindigkeit zu bilden.

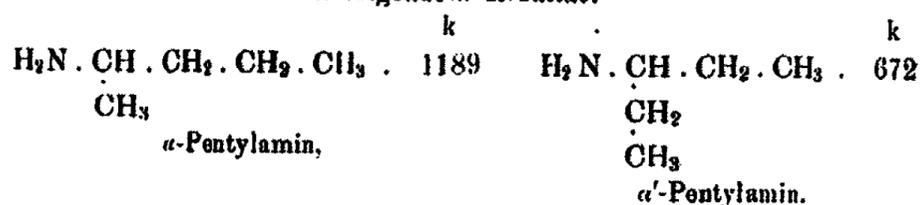
Wie gesagt, wird die Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Eintritt der Seitenketten erniedrigt. Das Decrement der Geschwindigkeit erfolgt höchst regelmässig im Verhältniss zur Zahl der Seitenketten und ihrer Entfernung von der Amidogruppe. Am kleinsten ist das Decrement der Geschwindigkeit, wenn nur eine Seitenkette in der Hauptkette vorhanden ist und mit dem in grösster Entfernung von der Amidogruppe sich befindenden Kohlenstoffatom verbunden ist. Bei der Annäherung zur Amidogruppe wird der Einfluss der Seitenkette immer grösser und erreicht in der  $\alpha$ -Stellung das Maximum. Folgende Zusammenstellung bezeugt das Gesagte.

Norm. Amine	k	$\alpha$ -Amine	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$	3783	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	1257
		$\text{CH}_3$	
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	3886	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1200
		$\text{CH}_3$	
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$	3790	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1189
		$\text{CH}_3$	
$\beta$ -Amine		$\gamma$ -Amine	
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	2759	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	2985
$\text{CH}_3$		$\text{CH}_3$	

Diese Zusammenstellung zeigt recht deutlich, wie der Einfluss der Seitenkette auf das Decrement der Geschwindigkeitsconstante mit der Entfernung von der Amidogruppe immer schwächer wird. Da die normalen Amine eine an Grösse wenig veränderliche Geschwindigkeitsconstante aufweisen, so folgt hieraus, dass die Verkettung der Seitenkette mit dem Kohlenstoffatom der Hauptkette, je nach der Lage des letzteren in der Kette, mit einem verschiedenen, aber für ein und dasselbe Kohlenstoffatom constanten Geschwindigkeitsverlust erfolgt. Bei der Verkettung der Seitenkette mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoff-

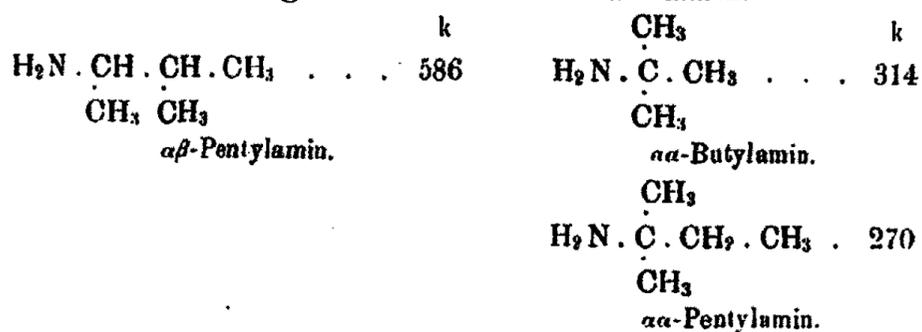
atom ist das Decrement der Geschwindigkeit = 2600; für das  $\beta$ -Kohlenstoffatom ist es gleich 1100, für das  $\gamma$ -Atom 800 Einheiten u. s. w.

In allen oben besprochenen Fällen finden wir als Seitenkette ausschliesslich die Methylgruppe  $\text{CH}_3$ . Nur eine einzige Verbindung mit einer grösseren Seitenkette, nämlich mit der Aethylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , in  $\alpha$ -Stellung zur Amidogruppe gelegen, wurde bis jetzt untersucht und zwar mit folgendem Resultat:



Bei dem Vergleich mit  $\alpha$ -Pentylamin übt die grössere Seitenkette in  $\alpha'$ -Pentylamin ein grösseres Decrement der Geschwindigkeit aus. In wie weit man diese Eigenschaft der längeren Seitenkette verallgemeinern darf, mag wegen Mangel an Daten dahingestellt bleiben.

Wir gehen zu den Aminen mit zwei Seitenketten über. Zwei solche Ketten können mit einem oder mit verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette verbunden sein. In beiden Fällen beobachten wir ein neues Decrement an der Umsetzungsgeschwindigkeit: das Decrement ist kleiner, sobald die beiden Seitenketten mit verschiedenen Kohlenstoffatomen, als wenn sie mit einem Kohlenstoffatom verkettet sind. Die  $\alpha\alpha$ -Amine, d. i. die Amine der tertiären Alkohole haben die kleinsten Geschwindigkeitsconstanten unter den Aminen.



Es ist zu erwarten, dass auch bei den Aminen mit mehreren Seitenketten, die Entfernung der letzteren von der Amidogruppe sich an der Geschwindigkeitsconstante ebenso fühlbar machen wird, wie es schon bei der Besprechung des Einflusses einer Seitenkette gezeigt worden ist.

Obgleich keine Amine mit drei Seitenketten zur Untersuchung gelangten, ist es möglich, schon jetzt alle Aenderungen der Geschwindigkeitsconstante vorherzusagen, die in diesem Falle eintreten würden, da die oben dargelegten Beobachtungen uns erlauben, eine vollständige Theorie des Einflusses der Structur der Kohlenstoffkette auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Amine mit dem Bromallyl zu ent-

wickeln. Die Hauptzüge dieser Theorie sind schon weiter oben gegeben, und wir wollen jetzt ihre Anwendung zur Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei den anderen Reactionen der aliphatischen Verbindungen prüfen. Zur Zeit kann ich für diesen Zweck nur meine früheren Versuche<sup>1)</sup> über die Esterificirungsgeschwindigkeit der aliphatischen Alkohole verwenden.

II. Die Esterificirungsconstanten der aliphatischen Alkohole sind in folgender Tabelle II enthalten, in welcher die Formeln der isomeren Alkohole, in der oben bei den Aminen erörterten Weise bezeichnet sind.

Tabelle II.  
Geschwindigkeitsconstanten der Esterification der aliphatischen Alkohole.

Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohole
HO . CH <sub>3</sub> 11180	HO . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 5420	HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 4800
"		HO . CH . CH <sub>3</sub> 1480 CH <sub>3</sub>
Butylalkohole	Heptylalkohol	Caprylalkohol
HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> . CH <sub>3</sub> 4650	HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> . CH <sub>3</sub> 3930	
HO . CH <sub>2</sub> . CH . CH <sub>3</sub> 4010 CH <sub>3</sub>		
HO . CH . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 1230 CH <sub>3</sub>		HO . CH . [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> . CH <sub>3</sub> 916 CH <sub>3</sub>
HO . C . CH <sub>3</sub> 91 CH <sub>3</sub>		

Bei der Betrachtung dieser Tabelle finden wir, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit der Alkohole mit Essigsäureanhydrid dieselben Gesetzmässigkeiten aufweist, wie die Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl. Die Bildung der kleinsten Kohlenstoffkette erfolgt unter starkem Geschwindigkeitsverlust (Methylalkohol 11180, Aethylalkohol 5420). Die mit einer Hauptkette versehenen normalen primären Alkohole haben die grössten Constanten (5400 bis 4000). Die Alkohole, die ausser der Hauptkette Seitenketten aufweisen, haben kleinere Geschwindigkeitsconstanten, deren Grösse mit der Zahl der Seitenketten und deren Entfernung von der Hy-

<sup>1)</sup> Journ. phys. Chem.

droxylgruppe der Alkohole dieselben Beziehungen zeigt wie bei den Aminen. Um die Analogie vollständig zu machen, erübrigt es noch, die Esterificirungsconstante der isomeren Pentylalkohole zu bestimmen, was in Bälde geschehen wird.

**485. N. Menschutkin: Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.**

(Eingegangen am 18. November.)

In der vorhergehenden Abhandlung haben wir gezeigt, dass die Grösse der Geschwindigkeitsconstanten der Esterification der isomeren Alkohole, sowie der Einwirkung von Bromallyl auf die isomeren aliphatischen Amine von folgenden Factoren abhängig ist:

1. von der Länge der Hauptkette;
2. von der Anzahl der Seitenketten und, wenn deren Zahl zwei oder grösser als zwei ist, ob sie mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen verkettet sind;
3. von der Entfernung der Seitenketten von der Hydroxylgruppe der Alkohole oder der Aminogruppe der Amine, wenn wir die Formeln so schreiben, dass in ihnen die Seitenketten als einzige Variable auftreten.

Wir wollen zeigen, dass die nämlichen Regeln die Siedetemperaturen der isomeren aliphatischen Verbindungen beherrschen. An den Siedepunkten der isomeren Verbindungen der aliphatischen Reihe ist es am wahrscheinlichsten, den Zusammenhang dieser Eigenschaft mit der Structur des Kohlenstoffskeletts zu ergründen, da bekanntlich die Verbrennungswärmen und die Brechungsindices der isomeren Verbindungen gleich sind und ihre Molekularvolumina sich nur unbedeutend ändern.

Zunächst wenden wir uns zur Betrachtung der Siedepunkte der aliphatischen Alkohole und wählen die Pentylalkohole als einen, der Structur nach, schon etwas complicirten Fall aus. Der Theorie nach sind 8 Pentylalkohole möglich, die alle bekannt sind. Ihre Siedepunkte sind in der Tabelle I gegeben; sie sind aus dem Handbuch von F. Beilstein genommen, um den Vorwurf einer Adaptation der Siedepunkte zu den Regeln zu umgehen. Die letzteren ergeben sich von selbst, wenn wir die Formeln dieser acht Alkohole in der Weise schreiben, dass die Gruppe OH und die Gruppe CH<sub>3</sub> an den Enden der Hauptkette zu stehen kommt, somit die Isomerie nur durch die Zahl der Seitenketten und ihre Lage in der Hauptkette bedingt ist. Die Bezeichnung der Ordnungen der isomeren Verbindungen durch griechische Buchstaben war in der vorhergehenden Abhandlung erörtert.

Tabelle I.  
Siedepunkte der Pentylalkohole.

	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	187°
$\gamma$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2$	181.6°
$\beta$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	128°
$\alpha$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	118.5°
$\alpha'$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2$	116.5°
$\alpha\beta$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2$	112.5°
$\beta\beta$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2$	112°
$\alpha\alpha$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	101.6°

Diese Tabelle zeigt uns bekannte Regelmässigkeiten. Der höchste Siedepunkt entspricht dem normalen Pentylalkohol, welcher ausser der Hauptkette keine Seitenketten enthält. Sobald die Seitenketten erscheinen, wird der Siedepunkt der Alkohole erniedrigt: bei den Alkoholen mit einer Seitenkette sehen wir, wie mit der Annäherung der Seitenkette an das Hydroxyl der Siedepunkt immer tiefer wird und  $\alpha$ -Pentylalkohol (Methylpropylcarbinol) den niedrigsten Siedepunkt aufweist. Bei dem Eintritt der zweiten Seitenkette wird wiederum der Siedepunkt erniedrigt, und der niedrigste Stand ist bei dem  $\alpha\alpha$ -Pentylalkohol (dem tertiären Amylalkohol) erreicht, in welchem die beiden Seitenketten mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, dem nächsten zum Hydroxyl, verkettet sind. Es zeigt somit der Gang der Erniedrigung der Siedepunkte der Pentylalkohole dieselben Regelmässigkeiten, wie die Erniedrigung der Geschwindigkeitsconstanten bei der Einwirkung von Bromallyl auf die isomeren Pentylamine.

Um zu zeigen, dass die Uebereinstimmung nicht zufällig ist, sondern dass die Siedepunkte der Alkohole durch die zu Anfang der Abhandlung aufgezählten Factoren geregelt werden, wollen wir noch ein Beispiel vorführen und die Siedepunkte der Hexylalkohole betrachten. Von den 17 Hexylalkoholen, die der Theorie nach möglich, sind 14 bekannt und deren Siedepunkte angegeben (Beilstein). In

der folgenden Tabelle sind diese 14 Hexylalkohole nach der Zahl der Seitenketten und deren Entfernung vom Hydroxyl geordnet.

Tabelle II.  
Siedepunkte der Hexylalkohole.

	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	157.2°
$\delta$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	150°
$\gamma$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	152—158°
$\beta$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	146.8°
$\beta'$	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	139—148°
$\alpha$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	136°
$\alpha'$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	135°
$\alpha\gamma$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	131°
$\alpha\beta$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	134°
$\alpha'\beta$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_2}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	127.5°
$\alpha\alpha$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	123°
$\alpha\alpha'$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	123°
$\alpha\beta\beta$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$	121°
$\alpha\alpha\beta$	$\text{HO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	117°

Der complexen Structur ungeachtet, sowie der Erscheinung der drei Seitenketten, zeigen die Hexylalkohole, den  $\alpha\beta$ -Hexylalkohol,  $\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , ausgenommen, dieselben Regelmässigkeiten



wie die Pentylalkohole. Woher die Ausnahme bei dem  $\alpha\beta$ -Hexylalkohol erfolgt, kann vorerst bis zur neuen Untersuchung dieses Alkohols nicht ermittelt werden. Sind die Siedepunkte der diesem Alkohol in der Tabelle höher stehenden Alkohole richtig bestimmt, so sollte der  $\alpha\beta$ -Hexylalkohol nicht bei  $134^\circ$ , sondern etwa bei  $130^\circ$  bis  $131^\circ$  siedend. Wie man sieht, ist der Unterschied ein geringer.

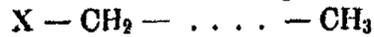
Ehe wir weiter gehen, möchten wir angeben, warum wir die Ermittlung der Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen mit der Betrachtung der Siedepunkte der Alkohole begonnen haben. Diese Verbindungen erweisen sich für unseren Zweck als die vortheilhaftesten, denn bei ihnen ist die Amplitude der Siedetemperatur, d. i. das Intervall zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Siedepunkte der Isomeren, die grösste. Die Amplitude der Siedetemperatur der isomeren Alkohole ist nicht nur die grösste, sondern sie wächst noch mit dem Molekulargewicht der isomeren Alkohole, wie es die folgende Zusammenstellung der Amplitude der Siedepunkte einiger isomerer Alkohole beweist.

Alkohole $\text{C}_3$	Sdp.	Alkohole $\text{C}_6$	Sdp.
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	97.4°	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$	157.2°
$\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	81.3°	$\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	117.0°
$\text{CH}_2$		$(\text{CH}_3)_2$	
Amplitude = 16.1°		Amplitude = 40.2°	
Alkohole $\text{C}_4$	Sdp.	Alkohole $\text{C}_7$	Sdp.
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$	117.5°	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$	175.5°
$\text{HO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	82.9°	$\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$	131.0°
Amplitude = 34.6°		$(\text{CH}_3)_3$	
Alkohole $\text{C}_5$	Sdp.	Amplitude = 44.5°	
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	137.0°		
$\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	101.6°		
$(\text{CH}_3)_2$			
Amplitude = 35.4°			

Das Anwachsen der Amplitude der Siedetemperatur mit der Zunahme des Molekulargewichts der Alkohole ist auch aus theoretischen Gründen zu erwarten. In den letztgegebenen Zusammenstellungen enthalten die ersten Zeilen die primären Alkohole mit normaler Structur der Hauptkette, welche eine homologe Differenz der Siede-

punkte = 20° aufweisen. In den zweiten Zeilen finden wir die tertiären Alkohole aufgeführt, bei denen eine der Ketten immer mit verschiedener Structur auftritt; für solche Alkohole ist die Differenz von einer Reihe der Alkohole zur andern nur 14–15°. Es wird also bei der Zunahme des Molekulargewichts der Alkohole die Amplitude der Siedetemperatur etwa um 5–6° anwachsen müssen.

Nachdem wir die Siedetemperatur der Alkohole etwas ausführlicher betrachtet haben, können wir zeigen, dass dieselben Regeln ganz allgemein die Siedepunkte der Verbindungen der Formel:



beherrschen. Zum Beweise werden wir in der folgenden Tabelle III wiederum verschiedene Verbindungen mit C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> nach ihrer Siedetemperatur studiren. Als Beispiele der Verbindungen mit C<sub>5</sub> wollen wir solche Derivate der isomeren Pentylalkohole betrachten, bei denen die Amplitude der Siedetemperatur noch gross genug ist. Von den Verbindungen mit C<sub>6</sub> führen wir die Siedepunkte der isomeren Capronsäuren an. Von den Aldehyden ist zur Zeit keine Gruppe der Isomeren vollständig auf ihre Siedepunkte untersucht.

Tabelle III.

		Pentylverbindungen			Capron- säuren X=CO.OH
		Jod- hydrine X=J	Essigester X=O.CO.CH <sub>3</sub>	Amine X=NH <sub>2</sub>	
	X.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	155.4°	148.4°	104°	205°
γ	X.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>3</sub>	148.2°	138.6°	95°	199.7°
β	X.CH <sub>2</sub> .CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	145°	141.6°	—	196°
α	X.CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	144.5°	134°	91.5°	193°
α'	X.CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	144.5°	132°	91°	190°
αβ	X.CH(CH <sub>3</sub> ).CH(CH <sub>3</sub> ).CH <sub>3</sub>	138°	125°	84°	189–191°
ββ	X.CH <sub>2</sub> .C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	—	125°	82°	—
αα	X.C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	127.5°	124°	78.5°	187°

Nur die Siedetemperaturen der Pentylamine waren von mir unter gleichen Bedingungen bestimmt: sie zeigen sehr schön dieselbe Regelmässigkeit der Siedetemperaturen wie die Alkohole. Alle anderen Siedepunkte der Tabelle sind dem Handbuch von F. Beilstein entnommen. Mit einer Ausnahme (des Essigesters des optisch-activen Amylalkohols), welche kaum der Besprechung bedürftig ist, finden sich wiederum dieselben Regelmässigkeiten in den Siedepunkten.

Die Function der aliphatischen Verbindung übt somit keinen Einfluss auf die durch die Structur der Kohlenstoffkette bedingten Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen der isomeren aliphatischen Verbindungen aus. Die Function erweist sich aber von grosser Bedeutung für die Amplitude der Siedetemperatur der Isomeren: bei den Jodüren der Pentylalkohole ist die Amplitude =  $27^{\circ}$ , bei den Estern und Pentylaminen ist sie =  $25^{\circ}$ , bei den Capronsäuren beträgt die Amplitude nur  $17^{\circ}$ , und dessen ungeachtet fügen sich diese Säuren denselben Regeln.

Ist die Function der aliphatischen Verbindung für die vom Kohlenstoffatom abhängigen Siedepunktregelmässigkeiten ohne Belang, wenn man  $X$  in der allgemeinen Formel:



beliebig ändern kann, so ist auch auf dem anderen Ende der Kette das Glied Methyl nicht nothwendig, und wir haben somit die Regelmässigkeiten der Siedepunkte für alle isomeren Verbindungen, die sich von der allgemeinen Formel:



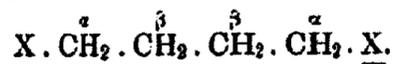
ableiten, entwickelt.

Liegen isomere Verbindungen vor, welche als Endglieder der Kette zwei gleiche  $X$  haben, also sich von der allgemeinen Formel:



ableiten, so ist aus dem soeben Gesagten zu folgern, dass auch sie dieselben Regelmässigkeiten der Siedepunkte aufweisen müssen; indessen, da in diesem Falle die Kohlenstoffatome der Kette paarweise gleich sich erweisen, so werden wir auch diese Kette einer näheren Betrachtung unterziehen.

Enthält die Kette  $X \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_2 \cdot X$  eine gerade Zahl der Kohlenstoffatome, so theilt eine Linie, die man sich durch die Mitte der Kette gezogen denkt, die letztere in zwei identische Abschnitte. In diesem Falle erscheinen alle Kohlenstoffatome paarweise einander gleich und müssen durch dieselben griechischen Buchstaben bezeichnet werden, wie das folgende Beispiel zeigt:



Bei ungerader Zahl der Kohlenstoffatome der Kette, theilt das Mittelglied derselben ebenfalls in zwei identische Abschnitte, in welchen die Kohlenstoffatome, wie im vorhergehenden Fall auch paarweise einander gleich sind. Dass die isomeren Verbindungen, die sich von solchen Ketten ableiten, dieselben Regelmässigkeiten wie die früher erörterten Ketten vorweisen, sieht man an den Dibrombutanen (Butylenbromüren) und den ihnen entsprechenden Butylenglycolen, deren Siedepunkte in den beiden ersten Spalten der Tabelle IV gegeben sind.

Tabelle IV.

		Butylen- bromüre X = Br	Butylen- glykole X = OH	Hexane X = CH <sub>3</sub>
$\beta$	X . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . X	188—190°	—	71°
	X . CH <sub>2</sub> . CH . CH <sub>2</sub> . X CH <sub>3</sub>	unbekannt		69°
$\alpha$	X . CH . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . X CH <sub>3</sub>	174.5°	204°	62°
$\alpha'$	X . CH . CH <sub>2</sub> . X CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	165—166°	195°	64°
$\alpha\alpha$	X . CH . CH . X CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	158°	184°	59°
$\alpha^2$	X . C . CH <sub>2</sub> . X CH <sub>3</sub>	148—149°	177°	43—48°

Die Tabelle zeigt, dass auch bei diesen Verbindungen die Siedetemperatur mit dem Erscheinen der Seitenketten sich regelmässig erniedrigt mit der Zahl der Seitenketten, mit deren Verkettung mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen und schliesslich mit ihrer Annäherung an X. Nach diesen Erörterungen dürfte das noch unbekanntes  $\beta$ -Dibrombutan Br . CH<sub>2</sub> . CH . CH<sub>2</sub> . Br etwa bei 181—182° sieden. Das

vorgelegte Material ist ungenügend, um aus demselben weitere Schlüsse ziehen zu können, und wir haben dasselbe nur vorgeführt, um die Anwendbarkeit unserer Regelmässigkeiten auf die Grenzkohlenwasserstoffe zu zeigen. Die Siedepunkte der letzteren sind gleichfalls wenig bekannt, und wir begnügen uns mit den Hexanen, deren Siedetemperaturen in der dritten Spalte der Tabelle IV gegeben sind.

Die erörterte Methode, die Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen der isomeren Verbindungen systematisch zu erforschen, kann bei allen

möglichen Ketten angewandt werden; wegen Mangels an experimentellen Daten ist dieses aber zur Zeit nicht durchführbar. Auf diese Regelmässigkeiten der Siedepunkte der aliphatischen Verbindungen wurde ich durch ganz analoge Regelmässigkeiten in den Geschwindigkeitsconstanten der isomeren aliphatischen Verbindungen geführt, so dass wir in diesem Fall deutlich den innigen Zusammenhang erkennen können, welcher zwischen der Structur der chemischen Verbindungen und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften besteht.

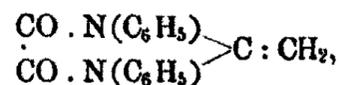
St. Petersburg, October 1897.

486. H. v. Pechmann: Ueber Vinylidenoxanilid.

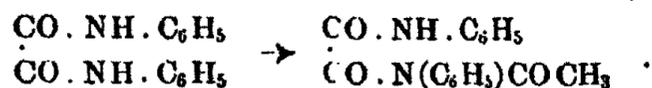
[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

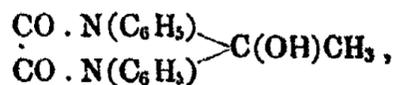
Der kürzlich erwähnte Glyoxim-*N*-phenyläther<sup>1)</sup> liefert — wie demnächst ausführlich mitgetheilt wird — beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine schön krystallisirende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel,



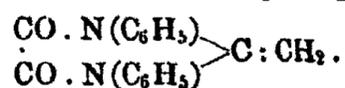
zukommt, wonach sie Oxanilid ist, in dem die beiden Imidwasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical  $\text{C} : \text{CH}_2$  ersetzt sind. Wenn diese Auffassung zutrifft, sollte dieselbe Verbindung auch aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellt werden können. Dies ist nun wirklich der Fall, und die Reaction ist wohl folgendermaassen zu erklären. Zunächst wird ein Imidwasserstoff durch Acetyl vertreten:



Dann wandert das Wasserstoffatom der anderen Imidgruppe an den Sauerstoff des Acetyles, wobei ein Fünfring geschlossen wird:



und schliesslich entsteht unter Wasserabspaltung:



Der Körper ist nach vorstehender Formel ein Glyoxalinderivat und zwar Substitutionsproduct des Tetrahydroglyoxalins, sodass er als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2462.

Diketodiphenylmethylen-tetrahydroglyoxalin bezeichnet werden kann. Ich ziehe die einfachere Benennung Vinylidenoxanilid vor <sup>1)</sup>).

Die Reaction bietet principiell insofern nichts Neues, als sie in gewisser Beziehung als das Analogon der von Ladenburg entdeckten Bildung von Glyoxalderivaten aus *o*-Diaminen und Säureanhydriden betrachtet werden kann; charakteristisch für den neuen Körper ist jedoch die Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoff und dem Kohlenstoffatom der daran haftenden Seitenkette.

Zur Darstellung wurde reines Oxanilid mit etwa der nämlichen Gewichtsmenge entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 6–7 Stunden, d. h. etwas länger gekocht, als bis alles Oxanilid verschwunden war. Das durch Wasser abgeschiedene Krystallpulver wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei etwa unverändertes Oxanilid ungelöst zurückbleibt. Farblose, stark glänzende Plättchen, Schmp. 208–210°.

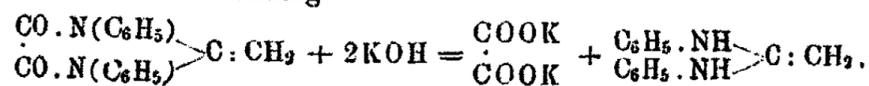
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{19}N_2O_2$ .

Procente: C 72.7, H 4.5, N 10.6.

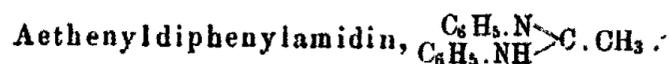
Gef. » » 72.7, » 4.7, » 10.5.

Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser in Chloroform. Von conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, die durch Dichromat nicht verändert wird.

Während die Verbindung gegen wässrige Säuren sehr beständig ist, wird sie durch alkoholische Salzsäure glatt in ihre Componenten zerlegt. Ebenso leicht, aber in anderem Sinne, wird sie durch alkoholisches Kali schon bei kurzem Erwärmen gespalten. Sie könnte dabei nach der Gleichung:



Oxalsäure und Vinylidendiphenyldiamin liefern; dieses lagert sich aber sofort um in



Die Identität der Verbindung mit diesem längst bekannten Amidin wurde zweifellos festgestellt. Wie dieses krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol, oder — was besonders charakteristisch — aus kochendem Ligroin in langen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, Schmp. 130–131°. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 169°. Aus der salzsauren Lösung fällt Natriumnitrit ein schön kry-

<sup>1)</sup> »Vinyliden«,  $\text{CH}_2 : \text{C}$ : steht zu »Vinyl«  $\text{CH}_2 : \text{CH}$ . in denselben Beziehungen wie »Aethyliden«  $\text{CH}_3 : \text{CH}$ : zu »Aethyl«  $\text{CH}_3 : \text{CH}_2$ .. Ueber die Benennung zweiwerthiger Radicale liegen keine Beschlüsse des Genfer Congresses vor.

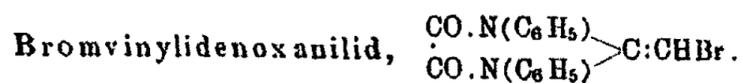
stallisirendes Nitrit, übermangansaures Kalium ein in rothen Blättchen krystallisirendes Permanganat, welches sich nach einiger Zeit zersetzt — eine, soviel ich weiss, noch nicht bekannte, für viele Amidine charakteristische Reaction. Die Lösung des reinen Amidins in conc. Schwefelsäure wird durch festes Dichromat nicht gefärbt. Sehr beständig gegen Säuren, wird es durch Salzsäure im Rohr in Essigsäure und Anilin gespalten.

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

Procente: C 80.0, H 6.7, N 13.4.

Gef. » » 80.3, » 7.0, » 13.6.

Während sowohl Oxanilid als Aethenyldiphenylamidin in alkoholischer Lösung auf Permanganat nicht oder nur langsam einwirken, wird letzteres durch Vinylidenoxanilid fast unmittelbar entfärbt; während Oxanilid gegen Brom beständig ist, wird das Vinylidenderivat leicht davon angegriffen — Reactionen, welche auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hindeuten.



Vinylidenoxanilid verschluckt in Chloroformlösung bei  $0^\circ$  2 Atome Brom und nicht mehr, während gleichzeitig Bromwasserstoff entwickelt wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels — am zweckmässigsten im trocknen Luftstrom — wird mit etwas Alkohol angerührt, mit Wasser versetzt, abgesaugt, in warmem Aceton aufgenommen und kalt mit Wasser ausgespritzt. Man erhält atlasglänzende Blättchen; aus viel kochendem Alkohol fallen weisse Prismen. Schmp.  $189^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}BrN_2O_2$ .

Procente: C 56.0, H 3.2, Br 23.3.

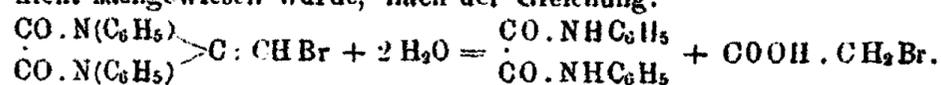
Gef. » » 56.0, » 3.7, » 22.9.

Die Verbindung ist demnach gegen Erwartung nicht das Bromadditionsproduct, sondern aus diesem durch Bromwasserstoffaustritt entstanden und besitzt vermuthlich die obige Formel. Sie entfärbt in alkoholischer Lösung Permanganat wie die bromfreie Verbindung, was auf die Anwesenheit einer Doppelbindung hindeutet. Dass das Bromatom in die aliphatische Seitenkette des Diazolringes und nicht in eines der Phenyle eingetreten ist, folgt aus der Natur der Spaltungsproducte durch alkoholisches Kali, unter welchen nur Anilin und Anilinderivate, aber nicht Bromanilin auftreten.

Während Vinylidenoxanilid durch Kali glatt in Oxalsäure und Amidin gespalten wird, tritt bei der gebromten Verbindung diese Reaction fast ganz zurück, indem nur Spuren von Oxalsäure und von einer bromhaltigen, bei  $189^\circ$  schmelzenden Base auftreten, welche nach ihrem Verhalten, so weit es beobachtet ist (Permanganatfällung, In-

differenz gegen conc. Schwefelsäure und Dichromat), nichts anderes als Bromäthyldiphenylamidin sein kann.

Die Hauptreaction verläuft aber in anderem Sinne. Es entsteht zunächst Oxanilid und wahrscheinlich Bromessigsäure, welche noch nicht nachgewiesen wurde, nach der Gleichung:



Das Oxanilid wird aber grösstentheils weiter in Anilin und Oxanilsäure zerlegt.

Zur Spaltung wurde die heisse alkoholische Lösung des gebromten Vinylidenoxanilids mit alkoholischem Kali bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und einen Augenblick zum Aufkochen erhitzt, worauf alsbald oxanilsaures Kalium in weissen Nadeln auskrySTALLISIRTE. Beim Ausäuern der warmen Lösung des Salzes in wenig Wasser fällt Oxanilsäure aus. Aus wenig heissem Wasser krySTALLISIRTE sie in glänzenden Nadeln, welche wasserfrei waren<sup>1)</sup> und bei 148–149° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ .

Procente: C 58.2, H 4.2.

Gef. » » 58.1, » 4.3.

Charakteristisch für die Säure ist die intensive blauviolette Färbung, welche ihre Lösung in conc. Schwefelsäure durch einige Körnchen Kaliumdichromat erleidet.

Das Filtrat vom oxanilsauren Kalium wurde behufs Bindung des freien Alkalis mit Kohlensäure gesättigt, verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei etwas Oxanilid in glänzenden Blättchen (Schmp. 244–245°) zurückbleibt. Die saure Lösung enthielt viel Anilin und Spuren der oben als Bromäthyldiphenylamidin bezeichneten Verbindung. Bromessigsäure oder deren Zersetzungsproducte konnten bei dem kleinen Maassstabe der bisher ausgeführten Versuche nicht nachgewiesen werden.

Vorsteheude Versuche wurden von Hrn. W. Schmitz ausgeführt, welchem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche. Hr. Stud. Otto Ansel wird die Untersuchung fortsetzen und auf Analogiefälle ausdehnen.

<sup>1)</sup> Nach Klinger, Ann. d. Chem. 184, 265, krySTALLISIRT sie mit 1 Mol. Wasser.

487. P. Walden und O. Lutz: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[II. Mittheilung].)

(Eingegangen am 16. November.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns über eine eigenthümliche optische Inversion berichtet, die es ermöglichte, direct von einem Antipoden zum entgegengesetzt drehenden überzugehen, somit einen optischen Kreisprocess durchzuführen. Zum Schluss wurde die Ansicht ausgesprochen, dass es gelingen werde, auch mit Hilfe anderer Agentien den gleichen Vorgang zu verwirklichen.

In Verfolgung dieser Frage haben wir das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf die activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren<sup>1)</sup> wieder aufgenommen, was der Eine von uns früher nur orientirend durchgeführt hatte. Die nunmehr zeitlich und quantitativ erfolgten Versuche ergaben das nachstehende merkwürdige Resultat.

Lässt man auf die *l*-Brom- (oder Chlor-) bernsteinsäure in methylalkoholischer Lösung Ammoniak einwirken und verfolgt die Reaction mit Zuhilfenahme des Polarisationsapparates, so sieht man allmählich die Linksdrehung abnehmen und durch Null in eine erhebliche Rechtsdrehung übergehen. Am besten verfährt man in der Weise, dass man 50 g *l*-Brombernsteinsäure in wenig Methylalkohol löst und 200 g einer ca. 12-proc. Lösung von Ammoniakgas in Methylalkohol vorsichtig hinzufügt; das verkorkte Gefäss wird nun, zur Beschleunigung der Reaction, in ein auf 40—45° erwärmtes Wasserbad gesteckt und durch Ermittlung der Drehungsänderung an herausgenommenen Proben der allmähliche Fortgang der Reaction verfolgt; ist eine Vermehrung der Rechtsdrehung nicht mehr zu constatiren, was im Allgemeinen nach 10—12 Stunden eintritt, so entfernt man das Gefäss aus dem Wasserbad. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Reactionsflüssigkeit tropfenförmige, strahlig krystallinisch erstarrende Gebilde aus, die den Boden mit einer dicken Kruste bedecken: sie wiegen 26 g und lassen sich durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit ammoniakalischem Methylalkohol von geringen bromhaltigen Beimengungen trennen. Aus beiden Mutterlaugen lässt sich leicht durch Eindampfen im Vacuumexsiccator eine weitere Menge — etwa 4 g — desselben Productes isoliren, demnach insgesamt 80 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}O_4N_2$ .

Procente: C 32.00, H 6.66.

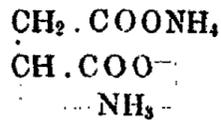
Gef. „ „ 32.60, „ 6.83.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 133 ff. (1896).

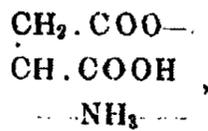
<sup>2)</sup> l. o. sowie diese Berichte 28, 1287 ff., 2766 ff.

Beim Reinigen und Trocknen der Verbindung tritt ein kleiner Ammoniakverlust ein, infolge dessen der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch ausfällt. Dieser in Wasser ungemein leicht lösliche Körper hat den Schmp. 122–124°; er ist rechtsdrehend:

in Wasser . . . . .  $c = 20$ ,  $[\alpha]_D = + 27.6^\circ$ ,  
 $c + 5$  bis  $1.25$ ,  $[\alpha]_D = + 29.2^\circ$ ,  
 in 75 pCt. Methylalkohol  $c = 1.25$ ,  $[\alpha]_D = + 40.8^\circ$ ,  
 und stellt das Salz



dar. — Wird dieses Ammonsalz in wässriger Lösung mit verdünnter Salzsäure zusammengebracht, Molekül auf Molekül, so resultirt Chlorammonium und die freie Aminosäure,



welche mit Ammoniak das ursprüngliche Salz regeneriren lässt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ .

Procente: C 36.00, H 5.26, N 10.52.

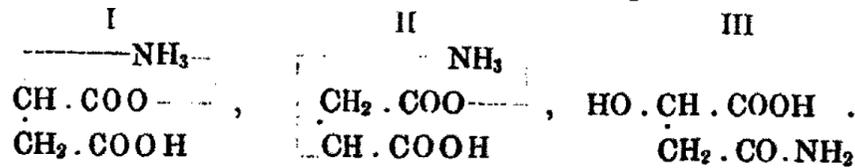
Gef. » » 35.83, » 5.17, » 10.40.

» » 35.88, » 5.34, » —

Diese neue Säure ist in Alkohol und Aether praktisch unlöslich, dagegen lässt sie sich durch Auflösen in warmem Wasser und Abkühlen der Lösung in kleinen glänzenden Krystallen oder grossen Blättchen gewinnen; sie schmilzt durchschnittlich bei 148°, ist in kochendem Wasser und kalter verdünnter Salzsäure beständig, lässt sich mit verdünntem Baryhydrat unter Anwendung von Phenolphthaleïn scharf als eine einbasische Säure titriren, und ist ebenfalls rechtsdrehend:

in Wasser . . . . .  $c = 3$ ,  $[\alpha]_D = + 9.7^\circ$ .

Für die Constitution dieser Säure waren folgende Gesichtspunkte maassgebend: da sie von der Halogenbernsteinsäure sich ableitet und — wie nachher gezeigt werden wird — leicht Aepfelsäure liefert, so konnten nur einfache Formelbilder in Frage kommen; es lag daher die Möglichkeit für die folgenden drei Verbindungen vor:



Dem gewöhnlichen Asparagin kommt nach Piutti die Constitution  $\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  zu; dasselbe liefert den Körper

$\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$  <sup>1)</sup>. Lässt man nun auf dieses *l*-Brombernsteinsäureamid alkoholisches Ammoniak in Methylalkohol (Walden) oder Aethylalkohol (Piutti) <sup>2)</sup> einwirken, so resultiren nahezu quantitativ inactive Producte, vornehmlich fumaraminsaures Ammon; hält man dieses Resultat neben das oben beschriebene, so wird man die Schlussfolgerung billigen, dass nur dann der dargelegte Reactionsverlauf mit activen Endproducten resultiren kann, wenn das vom Brom entfernte und nicht das benachbarte Carboxyl noch frei ist. Hiernach würde also die Formel I auszuschliessen sein.

Die Formel III gehört einem Aepfelsäuremonoamid an; falls diese Auffassung berechtigt wäre, so dürfte ein tertiäres Amin, mit *l*-Brombernsteinsäure in analoger Weise zur Einwirkung gebracht, nicht den gleichen Reactionsverlauf mit dem gleichen Endproduct — Aepfelsäure — liefern; statt dessen reagirte aber Triäthylamin ebenso wie Ammoniak. Demnach ist also auch das Schema III zu verwerfen, wonach nur noch die Formulirung II übrig bleibt und von uns für die Säure in Vorschlag gebracht wird.

Wird nun diese *d*-Aminobernsteinsäure, sowie ihr Ammonsalz mit überschüssigem Barythydrat in wässriger Lösung gekocht, so tritt Ammoniakabspaltung ein, und es resultirt ein in charakteristischen warzenförmigen Krusten sich abscheidendes wasserfreies Baryumsalz.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{Ba}$ .

Procento: Ba 50.92.

Gef. » » 51.11.

Es liegt das äpfelsaure Baryum vor; aus 10 g des Ammonsalzes der *d*-Aminobernsteinsäure resultirten 15 g reines wasserfreies Baryummalat, d. h. 87 pCt., während bei Einwirkung von 15 g Triäthylamin auf 10 g *l*-Brombernsteinsäure in Methylalkohol, bei nachherigem Verjagen des letzteren und Kochen mit Barythydrat, 62 pCt. äpfelsaures Baryum gewonnen wurden. Wenn man, behufs Freimachung der Aepfelsäure, das Baryumsalz mit Schwefelsäure kocht, den Ueberschuss derselben mit Barythydrat genau ausfällt und alsdann das Filtrat auf dem Wasserbade eindunstet, so erhält man 87 pCt. roher Aepfelsäure, die durch Aceton gereinigt wird.

Zum genauen Vergleich dieser Säure, von der noch das Bleisalz, richtige Resultate liefernd, analysirt wurde, unterwarfen wir die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure der gleichen Behandlung mit Barythydrat, stellten das *l*-äpfelsaure Baryum wasserfrei dar und isolirten hieraus die *l*-Aepfelsäure in derselben Weise wie oben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2770.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2069.

Die optische Untersuchung beider Derivate ergab das folgende Resultat:

I. *l*-Aepfelsaures Baryum (aus natürlicher Aepfelsäure), 4 g des getrockneten wasserfreien Salzes wurden mit 6 ccm concentrirter Salzsäure und Wasser übergossen, unter Erwärmen gelöst und mit Wasser auf 20 ccm verdünnt,  $c = 20$ .

$$[\alpha]_D = +7.1^\circ, [\alpha] \text{ hellblau} = +11.3^\circ.$$

Ia. Die aus I freigemachte *l*-Aepfelsäure wurde in Aceton gelöst,  $c = 10$ ,  $[\alpha]_D = -9.8^\circ$ .

II. Aepfelsaures Baryum, aus *d*-Aminobernsteinsäure gewonnen, genau wie unter I gelöst,  $c = 20$ .

$$[\alpha]_D = -7.0^\circ, [\alpha] \text{ hellblau} = -11.4^\circ.$$

Iia. Die aus II isolirte Aepfelsäure, in Aceton gelöst, gab für:  $c = 9.4$ ,  $[\alpha]_D = +9.3^\circ$ .

Demnach liegt in der aus der *d*-Aminobernsteinsäure hergestellten Säure die *d*-Aepfelsäure vor.

Wurden gleiche Mengen der gewöhnlichen *l*-Aepfelsäure und der eben beschriebenen *d*-Aepfelsäure gemischt und in Wasser gelöst, so resultirte eine optisch inactive Lösung, aus der die bei ca.  $125^\circ$  schmelzende, bezw. erweichende, synthetische, racemische Aepfelsäure erhalten wurde; sowohl die natürliche, als auch die *d*-, sowie diese synthetische inactive Säure gaben beim Titriren mit Barythydrat und Phenolphthaleïn denselben Titer.

Es sei noch bemerkt, dass die *d*-Chlorbernsteinsäure analog reagirt, wie die *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure, nur dass hier die linksdrehenden Isomeren entstehen; in gleicher Weise haben wir auch die Reactionsproducte verschiedener Amine untersucht und isolirt, worüber später berichtet werden wird.

Aus der *l*-Brom-, bezw. *l*-Chlor-Bernsteinsäure lässt sich mittels Silberoxyd die *l*-Aepfelsäure gewinnen<sup>1)</sup>, unter Zuhilfenahme des Ammoniaks, bezw. der *d*-Aminobernsteinsäure, lässt sich dieselbe Halogenbernsteinsäure in die optischen Antipoden, in die *d*-Aepfelsäure umwandeln.

Riga, Polytechnikum, 27. October 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 135 u. f.

488. E. Castellaneta: Ueber die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol.

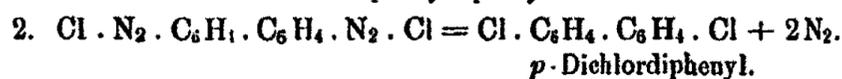
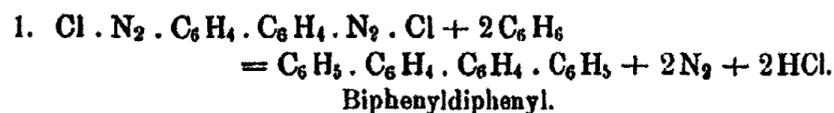
[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 22. November.)

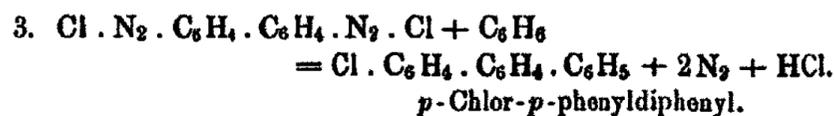
Von R. Möhlau und R. Berger ist unter anderem gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung trocknen Diazobenzolchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische aromatische Stammkörper, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin, ein Austausch der Diazogruppe gegen den Rest der cyclischen Verbindung statt hat. Zufolge einer Nebenreaction, bestehend in dem intramolekularen Zerfall des Diazobenzolchlorids, wurde meist auch die Bildung von Chlorbenzol beobachtet.

Aus Diazobenzolchlorid und Benzol entstehen somit Diphenyl und Chlorbenzol, aus Diazobenzolchlorid und Diphenyl werden *p*-Diphenylbenzol, *o*-Diphenylbenzol und Chlorbenzol gebildet.

Auf Veranlassung von Prof. Möblau untersuchte ich die Einwirkung des als condensirtes Diazobenzolchlorid zu betrachtenden Tetrazodiphenylchlorids (aus Benzidin) auf Benzol. Verlief die Reaction in entsprechender Weise, so waren als deren Producte das dem Triphenylbenzol isomere Biphenyldiphenyl und *p*-Dichlordiphenyl zu erwarten.



Die symmetrische Constitution des Tetrazodiphenylchlorids liess ferner an die Möglichkeit denken, dass die eine Hälfte der Moleküle durch Abspaltung von Stickstoff der intramolekularen Reaction unterliegt, während die andere Hälfte unter Elimination von Stickstoff und unter Chlorwasserstoffbildung die Verkettung mit dem Benzolrest eingeht.



Die Untersuchung hat ergeben, dass sich die durch die Gleichungen 2 und 3 veranschaulichten Reactionen thatsächlich vollziehen, während die Bildung von Biphenyldiphenyl nicht nachgewiesen werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1994.

## Experimentelles.

## Tetrazodiphenylchlorid.

Dieses bisher noch nicht im festen Zustande erhaltene Salz lässt sich nach verschiedenen Methoden mit nahezu theoretischer Ausbeute darstellen.

Man löst 50 g Benzidin in 300 g absol. Alkohol und leitet in diese Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur stark sauren Reaction. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung auf  $+5^{\circ}$  ab und rührt in den Salzbrei unter Vermeidung wesentlicher Temperaturerhöhung allmählich 65 g Isoamylnitrit ein. Das Salz geht dabei in Lösung. Man filtrirt nach einiger Zeit und versetzt das klare Filtrat mit 100 g Aether. Der sich abscheidende Krystallbrei wird abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und das Tetrazochlorid im Exsiccator getrocknet.

Oder man mischt 50 g fein gepulvertes salzsaures Benzidin mit 100 g Salzsäure von 10 pCt. und leitet in diese mit Eis auf  $+5^{\circ}$  gekühlte Mischung Salpetrigsäuregas bis zur Lösung. Die filtrirte klare Lösung versetzt man mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden, wie oben angegeben, gewaschen und getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_4Cl_2$ .

Procente: Cl 25.44.

Gef. " " 25.07.

Das Salz bildet kleine weisse Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Es explodirt durch den Schlag. Beim Erhitzen im Oelbade explodirten 0.1 g bei  $106-108^{\circ}$ . Im trocknen Zustande hält es sich gut.

*p*-Dichlordiphenyl und *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl.

70 g Tetrazodiphenylchlorid wurden mit 300 g Benzol unter Zugabe von 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der lebhaften Stickstoff- und Salzsäure-Entwicklung erhitzt. Aus dem zwei Schichten bildenden, dunkelfarbigem Reactionsgemisch wurde das Benzol durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt. Der halb feste Rückstand wurde zur Entfernung des Aluminiumsalzes mit Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und die röthlichbraune, feste Substanz nach dem Trocknen unter vermindertem Druck (60 mm Quecksilbersäule) destillirt. Das übergehende gelbe Oel erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse. Letztere wurde bei gewöhnlichem Druck der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurden drei Fractionen erhalten, die erste von  $310-320^{\circ}$ , die zweite von  $320-325^{\circ}$ , die dritte von  $325-372^{\circ}$  siedend. Die zweite und dritte Fraction wurden zusammen gepulvert und mit

Alkohol von 95 pCt. ausgekocht. Der Rückstand wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 220—220.5° bildende Verbindung ist ihrer Entstehung und der Analyse nach *p*-Chlor-*p*-phenyldiphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Procento: C 81.66, H 4.91, Cl 13.42.

Gef. » » 81.81, » 5.13, » 13.68.

Da die im Alkohol von 95 pCt. gelöste Substanz im Wesentlichen die Eigenschaften der die Fraction 1 bildenden besass, so wurden beide vereinigt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene, in Prismen vom Schmp. 148° krystallisirende Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus Diphenyl, aus Chlorbenzol, aus Benzidin und aus  $\gamma$ -Diphenol darstellbaren *p*-Dichlor-diphenyl.

Analyse: Ber. für Cl . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . Cl.

Procento: C 64.57, H 3.58.

Gef. » » 64.88, » 3.90.

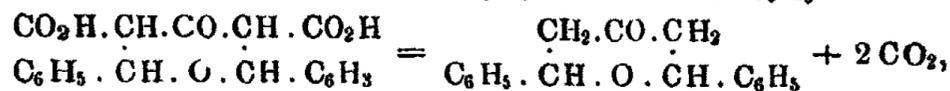
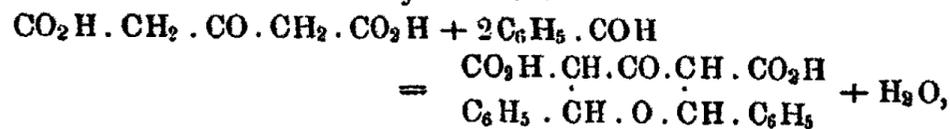
Durch Oxydation mit Chromsäure verwandelt sie sich in *p*-Chlorbenzoësäure vom Schmp. 236°.

Biphenyldiphenyl war in dem Einwirkungsproduct von Tetrazodiphenylchlorid auf Benzol trotz aller Bemühung nicht aufzufinden.

#### 489. P. Petrenko-Kritschenko und D. Plotnikoff: Eine Umwandlung der Tetrahydropyronderivate.

(Eingegangen am 22. November.)

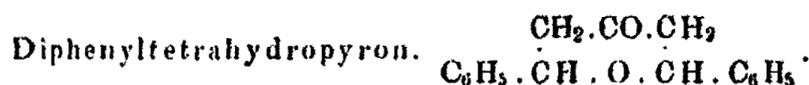
Bei den Untersuchungen einiger Eigenschaften der Tetrahydropyronderivate<sup>1)</sup> sind wir auf eine interessante Reaction gestossen. Diphenyltetrahydropyron, welches, wie unten gezeigt wird, aus Acetondicarbonsäure und Benzaldehyd entsteht:



verwandelt sich glatt in Dibenzalacetone, wenn es in Alkohollösung mit wenigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 994 u. 2051.



Um diese Verbindung zu gewinnen, übergiesst man Acetondicarbon- säure mit der dreifachen Menge Benzaldehyd und leitet Chlorwasser- stoff bis zur Sättigung in das Gemisch ein, welches fortwährend durch Wasser abgekühlt wird. Die Reaction verläuft unter geringer Er- wärmung und Wasserausscheidung. Kurze Zeit nach Beendigung der Reaction schüttelten wir die Reactionsmasse mit wässriger Sodalösung, schieden dann den überschüssigen Benzaldehyd durch mehrmaliges Waschen mit Aether ab und säuerten die so vom Benzaldehyd be- freite Sodalösung an. Man erhält nun zunächst die Diphenyltetra-  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  hydropyrondicarbon- säure, als halb-

flüssige Masse. Dieselbe giebt als  $\beta$ -Ketosäure in einer Alkohollösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung; doch ist sie höchst un- beständig und beginnt, sobald sie ausfällt, Kohlensäure zu verlieren. Als Abspaltungsproduct entsteht ein dickes Oel, welches nach 24-stündigem Stehen einen harten Kuchen giebt und dann aus Aethyl- alkohol krystallisirt erhalten werden kann.

Das Diphenyltetrahydropyron bildet nadelförmige Krystalle vom Schmp. 131°. In Wasser sowie in Ligroin und in kaltem Aethyl- alkohol schwer löslich, in heissem Aethylalkohol aber, wie auch in Benzol und Chloroform, leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

Procente: C 80.9, H 6.3.

Gef. » » 80.9, » 6.7.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefrierpunkts- methode in Benzollösung ergab Folgendes:

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ : 252. Gef. 245.

Die nach dem Auskrystallisiren des Hydropyrone bleibende Mutterlauge bildet ein Oel, welches nach langdauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade zu einer fast harten Krystallmasse von Dibenzal- acetone erstarrt. Claisen's Untersuchungen gemäss<sup>1)</sup> schmilzt dieses Dibenzalacetone bei 112°; in Schwefelsäure löst es sich mit tief- orangerother Farbe auf, und mit Brom giebt es ein Bromid vom Schmp. 208°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Procente: C 87.2, H 5.9.

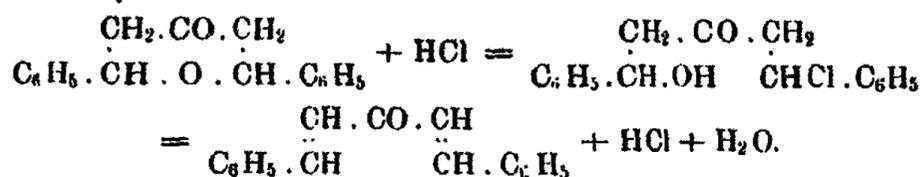
Gef. » » 87.4, » 6.1.

Wir sehen das Dibenzalacetone als ein Umwandlungsproduct des Diphenyltetrahydropyrone an. Um unsere Annahme zu bestätigen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 141.

haben wir folgende Experimente gemacht. Zu einer Alkohollösung des Diphenyltetrahydropyrons fügten wir wenige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzen die Mischung in einem Wasserbade etwa 20 Minuten. Diese kurze Zeit genügt, um nach dem Auskrystallisiren des Reactionsproductes Dibenzalaceton mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen. Die Ausbeute an Dibenzalaceton ist fast quantitativ. Im Gegensatz zu dieser raschen Verwandlung durch Salzsäure ist das Diphenyltetrahydropyron für sich beständig und bleibt nach dem Erhitzen bis 180° vollkommen unverändert.

Die letztere Thatsache erklärt uns den Verwandlungsmechanismus; man kann sich die Reaction so verlaufend vorstellen, dass sich anfangs Salzsäure anlagert, nachher aber sowohl Salzsäure wie auch Wasser sich abspaltet:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

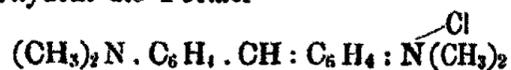
Odessa. Universität.

#### 490. O. Hinsberg: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. II.

(Eingegangen am 18. November.)

Vor etwa Jahresfrist<sup>1)</sup> theilte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Himmelschein die Beobachtung mit, dass sich Benzolsulfinsäure nicht allein mit den Ortho- und Para-Chinonen, sondern allgemein mit Verbindungen, welche Chinon-Structur haben — mit Chinoïden — unter Bildung von aromatischen Sulfonen vereinigt<sup>2)</sup>. Ich habe zur weiteren Prüfung dieses Satzes zunächst das Verhalten des Tetramethyldiaminobenzhydrols zur Benzolsulfinsäure studirt und erlaube mir einige vorläufige Resultate kurz mitzutheilen.

Bekanntlich nimmt man an, dass dem Tetramethyldiaminobenzhydrol in saurer Lösung die chinoïde Form zukommt, dass beispielsweise das Chlorhydrat die Formel

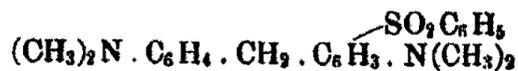


hat. Dieser Auffassung entsprechend verbindet sich das substituirte Benzhydrol bei Gegenwart von Mineralsäuren mit der äquivalenten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2019.

<sup>2)</sup> Natürlich mit Ausnahmen, wie bei jeder allgemeinen Reaction.

Menge Benzolsulfinsäure zu einer sehr beständigen Verbindung, welcher ihrem Verhalten nach die Formel



zukommen muss.

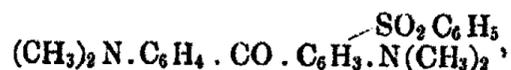
Zur Ausführung der Reaction löst man Tetramethyldiaminobenzhydrol in kalter verdünnter Salzsäure und fügt die äquivalente Menge Benzolsulfinsäure in concentrirter wässriger Lösung hinzu. Nach Verlauf weniger Minuten hat sich ein grosser Theil des Additionsproductes krystallinisch abgeschieden; der Rest kann durch Neutralisation der Reactionsflüssigkeit mit Natriumcarbonat ausgefällt werden. Die mehrfach aus Alkohol und Benzol umkrystallisirte Verbindung wird aus letzterem Lösungsmittel in weissen Nadeln vom Schmp. 194° (uncorr.) erhalten. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol, schwerlöslich in Alkohol, kaum löslich in Aether und in Wasser. Beim Erwärmen mit Eisessig oder mit verdünnten Mineralsäuren löst sich das Sulfon — ähnlich dem Ausgangsmaterial, dem Tetramethyldiaminobenzhydrol, — unter Salzbildung mit blauer Farbe auf; mit concentrirter Salzsäure entsteht ein im Ueberschuss ohne Färbung leicht lösliches saures Salz. Auch das reinste, durch oftmaliges Umkrystallisiren von Beimengungen befreite Product zeigte diese Blaufärbung mit Eisessig und verdünnten Säuren, sodass dieselbe nicht gut einer Verunreinigung mit unverändertem Benzhydrol zugeschrieben werden kann. — Alkalien fällen das Sulfon aus seinen sauren Lösungen unverändert wieder aus.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

Procente: C 70.05, H 6.60, N 7.1, S 8.12.

Gef. » » 70.15, » 6.73, » 6.6, » 7.98.

Dass die Verbindung wirklich die oben erwähnte Constitution hat, geht zunächst aus ihrer Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien hervor, welche beweist, dass kein einfaches Salz der Benzolsulfinsäure vorliegt. Weiter ist der Verlauf der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure von ausschlaggebender Bedeutung; hierbei entsteht ein schwefelhaltiges Keton, wahrscheinlich



dessen Bildung sich nur mit der von mir bevorzugten Sulfonformel vereinigen lässt. Demnächst soll ausführlicher über diese noch nicht vollendeten Versuche berichtet werden.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich die aromatischen Sulfinsäuren<sup>1)</sup> im Rahmen des eingangs der Abhandlung skizzirten

<sup>1)</sup> Soweit bisher versucht worden ist.

Gebietes allgemein analog ihrem einfachsten Vertreter verhalten und so zur Bildung einer grossen Reihe aromatischer Sulfone Veranlassung geben; mit den Sulfinsäuren der Fettreihe sind Versuche im Gange.

Ich bin bei diesen Versuchen von Hrn. Dr. G. Darier unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 491. Br. Pawlewski: Zur Theorie der Lösungen.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Jahre 1883<sup>1)</sup> lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit von F. M. Raoult und auf Grund dieser Arbeit, wie auch auf Grund des Blagden'schen Gesetzes, begann ich die Untersuchungen über die Schmelztemperaturen von Mischungen organischer Körper. Diese Untersuchungen führte ich mit Unterbrechungen aus und veröffentlichte einen Theil derselben in den »Berichten der Krakauer Akademie der Wissenschaften. 1893«.

Meine oben angeführte Arbeit, ziemlich genau in den »Beiblättern zu Wiedemann's Annalen« 17, 1016—1017 referirt, ist nur eine Erweiterung der Ansichten von Blagden und Raoult und die Bestätigung dieser Ansichten an einer Gruppe anderer Körper. Zu meinen Resultaten gelangte ich beinahe vor zehn Jahren. Es können mich deshalb nicht die Vorwürfe treffen, welche W. Ostwald<sup>2)</sup> und M. Roloff<sup>3)</sup> aus Anlass dieser Arbeit, oder besser gesagt, aus Anlass des angeführten Referates erhoben haben, und umso weniger, als meine Erklärung der beobachteten Thatsachen eine ganz andere ist, wie die Ostwald'sche Interpretation, und die Thatsachen, mit welchen sich meine Arbeit hauptsächlich befasst, Ostwald gar nicht auseinandersetzt; endlich sind die Vorwürfe, welche Roloff macht, in meiner Originalabhandlung ausdrücklich und vielfach von mir selbst hervorgehoben. Uebrigens ist die Thatsache, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungen verschiedene Schmelztemperaturerniedrigungen giebt, ziemlich allgemein bekannt, so dass sie eigentlich keine Verwunderung hervorrufen soll.

In meiner Arbeit habe ich gezeigt: 1. dass die Schmelztemperaturen von Mischungen in der Annäherung dem Blagden'schen Gesetz unterliegen, ein System von zwei Geraden<sup>4)</sup> und einem Kreuzpunkt für die eutektische Mischung geben; 2. dass der Kreuzpunkt der Geraden so niedrig gelegen sein kann, dass die Mischung zweier

<sup>1)</sup> Kosmos 1883, S. 33. <sup>2)</sup> Z. phys. Chem. 12, 798. <sup>3)</sup> Ibid. 17, 332.

<sup>4)</sup> Ich sage Geraden, da bei Annahme von einem Curvensystem alle Gesetze aufhören und Untersuchungen kein Ziel haben.

fester Körper sich uns bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wie auch unter 0°, als Flüssigkeit darstellen kann; 3. für eine eutektische Mischung oder den Kreuzpunkt der Geraden nahm ich die Abhängigkeit

$$\Delta p' = \Delta' p$$

wo  $\Delta$ ,  $\Delta'$  die molekularen Schmelzpunktniedrigungen der Körper A und B und  $p$  und  $p'$  die Procente der Moleküle in der Mischung der Körper darstellen.

Meine weiteren Untersuchungen ergeben, dass bei der Mischung von organischen Körper meistens ein System von Geraden vorkommt und dass sich in einigen Fällen die Abhängigkeit  $\Delta p' = \Delta' p$  bewahrt, in anderen aber nicht. In dieser Hinsicht sind noch weitere Untersuchungen nöthig.

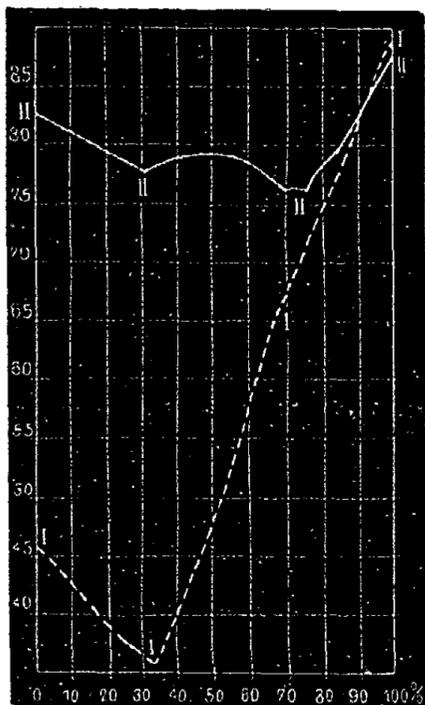
Bei meinen Untersuchungen stiess ich bis jetzt nur auf eine Unregelmässigkeit, auf welche ich eben die Aufmerksamkeit lenken will. Während die Mischungen I von *p*-Dibrombenzol mit *m*-Chlornitrobenzol sich normal verhalten, gemäss dem Gesetze von Blagden, weichen die Mischungen II von *p*-Dibrombenzol mit *p*-Chlornitrobenzol vom System zweier Geraden ab. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle und graphisch auf der Zeichnung dargestellt:

Tabelle.

Nummer	I			Nummer	II		
	<i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub> pCt.	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> pCt.	T <sub>0</sub>		<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNO <sub>2</sub> pCt.	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> pCt.	T <sub>0</sub>
1	100.00 <sup>1)</sup>	0	45.5°	1	100 <sup>1)</sup>	0	82.4 ° <sup>2)</sup>
2	95.01	4.99	44.7	2	95	5	81.45
3	90.04	9.96	42.8	3	90	10	80.55
4	85.03	14.97	41.7	4	85	15	79.8
5	80.37	19.63	39.5	5	80	20	78.7
6	75.07	24.93	37.5	6	75	25	77.9
7	70.12	29.88	36.7	7	70	30	77.1
8	67.01	32.99	35.7				
9	65.22	34.78	36.5	8	65	35	77.6
10	59.99	40.01	40.8	9	60	40	78.02
11	55.00	45.00	43.6	10	55	45	78.16
12	50.14	49.86	47.9	11	50	50	78.20
13	45.58	54.42	52.5	12	45	55	77.8
14	40.95	59.05	56.8	13	40	60	77.38
15	35.22	64.78	61.9	14	35	65	76.5
16	30.04	69.96	66.7	15	30	70	75.4
17	25.35	74.65	69.1	16	25	75	75.25
18	20.94	79.06	72.2	17	20	80	77.15
19	15.16	84.84	76.7	18	15	85	78.5
20	9.11	90.89	81.8	19	10	90	81.43
21	5.00	95.00	84.7	20	5	95	83.9
22	0	100.00	88.3	21	0	100	86.40 <sup>2)</sup>

1) Gew. Procente.

2) Thermometer anders gestellt.

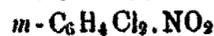


Wie aus obiger Tabelle und der graphischen Darstellung zu ersehen ist, weisen die Mischungen I einen normalen Verlauf der Geraden auf und bei der Zusammensetzung:

24.7 pCt. Mol. = 32.99 Gew.-Proc.



75.3 " " = 67.01 Gew.-Proc.



geben sie eine eutektische Mischung mit dem Schmelzpunkt 35.7°.

Im Gegentheile zeigen die Mischungen II nur zu Anfang einen mehr oder weniger normalen Verlauf der Schmelztemperaturen, weiter treten Unregelmässigkeiten auf. Anstatt der erwarteten Erniedrigung der Schmelztemperaturen kann man eine Erhöhung derselben beobachten. Diese Unregelmässigkeit tritt in drei Punkten

auf, nämlich bei der Zusammensetzung der Mischungen:

- |    |   |                                |  |   |            |
|----|---|--------------------------------|--|---|------------|
| 1. | { | 78.7 pCt. Mol. = 70 Gew.-Proc. | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl.NO}_2$ | } | T = 77.1°  |
|    |   | 21.7 " " = 30 " "              | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$    |   |            |
| 2. | { | 54.9 " " = 45 " "              | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl.NO}_2$ | } | T = 77.8°  |
|    |   | 45.1 " " = 55 " "              | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$    |   |            |
| 3. | { | 32.3 " " = 25 " "              | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl.NO}_2$ | } | T = 75.25° |
|    |   | 67.7 " " = 75 " "              | $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$    |   |            |

Diese Unregelmässigkeiten kann ich bis jetzt nicht erklären; ich hebe hier nur hervor, dass die Untersuchung der Mischungen II sowohl auf kryoskopischem Wege, als auch durch gewöhnliche Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt wurden, wobei nicht nur ich, sondern auch die HHrn. Kazimierz Nowomiejski und Ludwik Bruner zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten vor mehr als drei Jahren gelangt sind.

Lemberg, November 1897.

Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. Techn. Hochschule.

492. L. Vanino und F. Treubert: Zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichteten wir über die Einwirkung des sehr kräftigen Reductionsmittels — Unterphosphorige Säure — auf Quecksilberoxydsalze in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd. Es hatte sich herausgestellt, dass auf Grund dieser Reaction eine quantitative Bestimmung der genannten Salze möglich ist. Anschliessend an diese Untersuchungen haben wir nun auch die Einwirkung der phosphorigen Säure bei Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd studirt und gefunden, dass auch diese Reaction bei höherer Temperatur in kürzester Zeit quantitativ verläuft. Phosphorige Säure scheidet bekanntlich nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte aus Quecksilberchloridlösung Calomel aus; Wärme, die den Process beschleunigen würde, ist wegen Bildung von elementarem Quecksilber zu vermeiden. Nimmt man nun diese Reaction in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd vor, so zeigt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür selbst bei Wasserbadtemperatur beständig, und die vollständige Abscheidung des Calomels vollzieht sich, wie wir uns durch die Untersuchung des Filtrates überzeugten, in wenigen Minuten.

Darauf gründet sich beiliegendes Verfahren. Die Reaction führt man in der Weise aus, dass man die quecksilberoxydhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd<sup>2)</sup> vermischt, mit phosphoriger Säure versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich der gebildete Niederschlag zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit geklärt hat. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten Filter und verfährt nach bekannter Weise.

Analytische Belege.

Die Lösung enthielt 0.6773 HgCl<sub>2</sub> = 0.5888 HgCl in 10 ccm.

- |                     |             |              |            |              |
|---------------------|-------------|--------------|------------|--------------|
| 1. Versuch gefunden | 0.5897 HgCl | = 73.96 pCt. | Theorie Hg | = 73.85 pCt. |
| 2.            »     | 0.5888    » | = 73.85    » | »          | = 73.85    » |
| 3.            »     | 0.5900 HgCl | = 74.01    » | »          | = 73.85    » |

II. Lösung. Dieselbe enthielt 0.3559 HgCl<sub>2</sub> in 10 ccm.

- |                     |              |              |         |            |
|---------------------|--------------|--------------|---------|------------|
| 4. Versuch gefunden | 0.30926 HgCl | = 73.82 pCt. | Theorie | 73.85 pCt. |
| 5.            »     | 0.30986    » | = 73.97    » | »       | 73.85    » |

Diese Beispiele mögen genügen, die Brauchbarkeit obiger Reaction zu quantitativen Bestimmungen zu beweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 14.

<sup>2)</sup> Wir benutzten hierzu das unter den Namen Hydrog. peroxyd. medic. vorkommende Handelsproduct, welches Salzsäure enthielt.

Die kurze Zeitdauer der Ausführung spricht für die Methode. Wie das Wasserstoffsperoxyd wirken auch andere Oxydationsmittel, z. B. verdünnte Salpetersäure und Chlorwasser. Diese Zusätze sind jedoch ohne praktische Bedeutung, da dieselben im Ueberschusse eine lösende Einwirkung auf das gebildete Calomel besitzen. Bei vorsichtigem Zusatz berechneter Mengen sind gleichwohl quantitative Bestimmungen möglich. So ergeben z. B. Versuche mit verdünnter Salpetersäure folgende Zahlen.

Die Lösung enthielt 0.3555 HgCl<sub>2</sub> in 10 cem.

- |    |          |               |   |                |         |            |
|----|----------|---------------|---|----------------|---------|------------|
| 1. | Gefunden | 0.30887 Hg Cl | = | 73.73 pCt. Hg, | Theorie | 73.85 pCt. |
| 2. | »        | 0.31000 »     | = | 74.00 »        | »       | 73.85 »    |

**493. A. Michaelis: Ueber unsymmetrische Alkylphenylhydrazine und einige Derivate derselben.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Im Jahre 1887 habe ich in Verbindung mit B. Philips<sup>1)</sup> gezeigt, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine bequem durch Einwirkung von Alkylbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten lassen. Es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass dem Rohproduct etwas zurückgebildetes Phenylhydrazin, sowie etwas Anilin anhängt, welche Basen durch Auflösen in concentrirter Salzsäure und Abfiltriren der ausgeschiedenen Salze entfernt werden. Später beobachtete ich, dass die salzsauren Salze der unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Benzol sind, während sich in diesen Flüssigkeiten salzsaures Phenylhydrazin nicht, oder doch fast nicht, löst. Es war demnach leicht, durch Umkrystallisiren die salzsauren Salze der Alkylphenylhydrazine völlig rein zu erhalten. Da nun möglicherweise den früher durch concentrirte Salzsäure gereinigten Alkylphenylhydrazinen noch Spuren der genannten Basen anhängen konnten, die freilich durch die Analyse nicht mehr nachweisbar waren, so habe ich neuerdings die früher untersuchten Hydrazine nochmals darstellen und nach der genannten, unten näher beschriebenen Methode reinigen lassen.

Die nicht unerheblichen Mengen der so gewonnenen Hydrazine wurden dazu benutzt, um noch nicht bekannte Derivate derselben, wenn auch nach bekannten Methoden, darzustellen.

Ich hebe hierbei hervor, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine in guter Ausbeute sehr leicht nach dieser Methode

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2485; Ann. d. Chem. 252, 270.

und zwar im Zustande vollkommener Reinheit, erhalten lassen. Merkwürdiger Weise ist in fast allen Fällen, wo ein unsymmetrisches Hydrazin angewandt wurde, das Methylphenylhydrazin benutzt, obgleich sich das Aethylphenylhydrazin aus Natriumphenylhydrazin unzweifelhaft leichter erhalten lässt, als die Methylverbindung aus dem Nitrosomethylanilin. Es rührt dies wahrscheinlich von der Annahme her, dass das Natriumphenylhydrazin ein schwer darzustellender und gefährlich zu handhabender Körper sei <sup>1)</sup>. Ich kann dem gegenüber nur constatiren, dass diese Verbindung nicht allein von mir, sondern auch von sehr vielen Praktikanten des mir unterstellten chemischen Instituts ohne jede Schwierigkeit und ohne Unfall dargestellt worden ist, vorausgesetzt, dass die früher angegebenen, sehr einfachen Bedingungen innegehalten wurden.

1.  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin und Derivate,  
untersucht von G. Robisch.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 70 g (über Aetzkali getrocknetes und destillirtes) Phenylhydrazin in der früher angegebenen Weise <sup>2)</sup> in die Natriumverbindung übergeführt und diese, nachdem sie unter Benzol fein zerrieben, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 47 g Bromäthyl zusammengebracht. Nachdem die zuerst unter mehr oder weniger grosser Erwärmung (je nach der Menge des zugesetzten Benzols) eintretende Reaction beendet ist, erhitzt man noch zwei Stunden auf dem Wasserbade, bis die gelbe Farbe des Kolbeninhaltes rein weiss geworden ist, schüttelt nach dem Erkalten wiederholt mit Wasser, trocknet die abgehobene Flüssigkeit mit Aetzkali und destillirt hierauf das Benzol aus dem Wasserbade ab.

Das so erhaltene rohe  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin wird nun mit dem fünffachen Volum trocknen Chloroforms verdünnt und in diese Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung eingeleitet, wobei, falls richtig gearbeitet ist, nur eine geringe Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, bezw. Anilin stattfinden darf, welche in der Kälte abfiltrirt wird. Aus der auf dem Wasserbade concentrirten Chloroformlösung scheidet sich dann beim Erkalten das salzsaure Aethylphenylhydrazin in weissen körnigen Krystallen ab, die aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisirt werden. Das Salz wird dann, je nach der Concentration der Lösung, entweder in weissen glänzenden Blättchen oder in Prismen erhalten, die bei 137° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.65, H 7.54, Cl 20.58.  
Gef. » » 55.72, » 7.80, » 20.50.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Widman, diese Berichte 26, 946.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 252, 266.

An der Luft färbt sich das Salz violett; in Wasser, Alkohol, Chloroform ist es leicht, in Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme mässig leicht löslich.

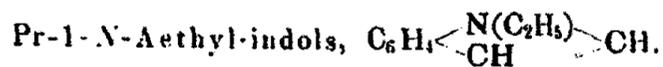
Zur Gewinnung der freien Base versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, schüttelt das abgeschiedene Oel mit Aether aus, trocknet die Lösung mit Aetzkali und destillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 70.39, H 8.82, N 20.59.  
Gef. » » 70.59, » 8.89, » 20.71.

Die Ausbeute aus 70 g Phenylhydrazin an reinem, umkrystallisirtem, salzsaurem Salz beträgt 44.5 g (gegen 74.5 g ber. oder 59.7 pCt.), an der freien Base 31.5 g (gegen 58.7 g ber. oder 53.6 pCt.). Man erhält also nicht ganz die Hälfte des angewandten Phenylhydrazins an reinem Aethylphenylhydrazin. Verfäbrt man zur Reinigung des rohen Aethylphenylhydrazins nach der früher angegebenen, älteren Methode, indem man das Hydrazin mit concentrirter wässriger Salzsäure behandelt, so ist die Ausbeute eine grössere (70–75 pCt. der ber. Menge), da durch Darstellung und Umkrystallisiren des salzsauren Aethylphenylhydrazins nothwendiger Weise Verluste entstehen müssen.

Das wie oben angegeben gereinigte Aethylphenylhydrazin siedet, in gewöhnlicher Weise destillirt, bei 227–230°. Befindet sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf (Thermometer von 200–250°), so destillirt die Hauptmenge bei 237° unter 761 mm Druck. Das specifische Gewicht ist = 1.018 bei 15°. An der Luft färbt sich die farblose Base rasch schwach gelb, später braun und erleidet bei längerem Stehen an der Luft tiefgreifende Zersetzung.

Wir benutzten das uns zur Verfügung stehende reine Aethylphenylhydrazin zur Darstellung des schon von E. Fischer und O. Hess<sup>1)</sup> erhaltenen aber nicht näher charakterisirten



Zur Darstellung der Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurden 10 g Aethylphenylhydrazin in der gerade genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und mit 6.5 g Brenztraubensäure versetzt. Die Hydrazinbrenztraubensäure schied sich dabei als schweres dunkelgelbes Oel ab, das wir ebenso wenig wie Fischer und Hess zur Krystallisation bringen konnten. Es wurde deshalb die Flüssigkeit, sobald sich die ölige Säure abgeschieden, so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis klare Lösung eintrat, und darauf im Wasserbade auf 60° erwärmt. Die Aethylindolcarbonsäure schied sich alsdann in schwachgelben seiden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 565.

glänzenden Nadeln in so reichlicher Menge ab, dass der Kolbeninhalt breiförmig erstarrte. Die abfiltrirte, durch Lösen in Natronlauge, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Salzsäure gereinigte Säure hatte den auch von Fischer und Hess gefundenen Schmelzpunkt von  $183^{\circ}$ .

Zur Darstellung des Aethylindols wurde die rohe getrocknete Aethylindolcarbonsäure in einem Kolben im Paraffinbad so lange auf  $190-195^{\circ}$  erhitzt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr stattfand. Anfangs sublimirte hierbei die Indolcarbonsäure, zuletzt resultirte eine dunkelbraune Flüssigkeit, die der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Durch Extrahiren mit Aether, Trocknen und Destilliren wurde dann das reine Indol gewonnen, das bei  $245^{\circ}$  übergang. Eine bessere Ausbeute wird erhalten, wenn man das rohe Aethylindol im Vacuum von den gebildeten braunen, harzigen Rückständen abdestillirt.

Analyse: Ber. Procente: C 82.75, H 7.59, N 9.66.

Gef. » » 82.50, » 7.63, » 9.80.

Das Aethylindol ist ein farbloses, schwach grünlich schimmerndes Oel, von schwachem nicht unangenehmem Geruch. Es siedet, in gewöhnlicher Weise destillirt, wie schon angegeben bei  $245^{\circ}$ , befindet sich dagegen der Quecksilberfaden ganz in Dampf, bei  $252-253^{\circ}$ . Das spec. Gewicht ist 1.2563 bei  $15^{\circ}$ .

Das Pikrat,  $C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ \diagdown \\ CH \end{matrix} CH$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , wird durch Zusatz einer möglichst conc. Lösung von Pikrinsäure in Aether zu einer ätherischen Lösung von Aethylindol und Verdunsten der Mischung erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: C 51.33, H 3.74, N 14.97.

Gef. » » 51.20, » 3.89, » 15.06.

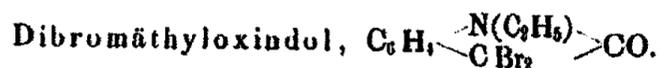
Es bildet rothe Nadelchen, die bei  $105^{\circ}$  schmelzen.

Dichloräthylindol,  $C_6H_4 \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ \diagdown \\ CCl_2 \end{matrix} CO$ .

Die rohe Aethylindolcarbonsäure wurde in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung zu überschüssigem, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge frisch bereitetem, wässrigem, unterchlorigsauerm Natrium, das auf  $5-6^{\circ}$  abgekühlt worden war, in dünnem Strahle unter Umschütteln hineingegossen. Es scheidet sich alsbald ein gelbes Oel in reichlicher Menge aus, das bei starkem und anhaltendem Schütteln, sowie guter Kühlung bald krystallinisch erstarrt. Die mit der Pumpe abfiltrirten Blättchen werden erst mit Natronlauge, dann mit Wasser gut gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt.

Analysen: Ber. Procente: C 52.17, H 3.91, Cl 30.85, N 6.08.  
 Gef. " " 52.31, " 3.97, " 30.58, " 6.17.

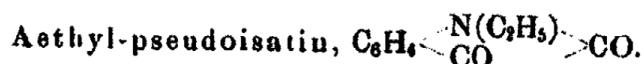
Die Verbindung bildet bei 56° schmelzende, schwachgelbe Prismen oder Tafeln, die sich leicht in Alkohol, Aether, Ligroin u. s. w., nicht in Wasser lösen.



Die Verbindung wird analog der vorhergehenden unter Anwendung einer Lösung von unterbromigsaurem Natrium erhalten, die aus 5 Th. Brom, 100 Th. Wasser und der zur Entfärbung nöthigen Menge von Aetznatron hergestellt ist.

Das Dibromäthyloxindol bildet gelbe prismatische Krystalle, welche bei 95—96° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 37.61, H 2.82, Br 50.15, N 4.39.  
 Gef. " " 37.84, " 2.97, " 50.34, " 4.64.



Die eben beschriebenen Halogenverbindungen lassen sich am besten durch Kochen mit Wasser in das Aethylpseudoisatin überführen, ähnlich wie dies bei den Methylverbindungen der Fall ist.<sup>1)</sup> Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen filtrirt man von einer geringen Menge harziger Masse ab und verdampft das Filtrat. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Aethylpseudoisatin als rothes, rasch erstarrendes Oel ab, aus weniger concentrirten in rothen Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Analyse: Ber. Procente: N 8.00.  
 Gef. " " 8.15.

Das Aethylpseudoisatin wurde bereits von E. Fischer und O. Hess<sup>2)</sup> und in anderer Weise von A. Baeyer und Oekonomides<sup>3)</sup> erhalten. Es schmilzt bei 95°. Behandelt man das Dibrom- oder Dichlor-Aethyloxindol mit verdünnter Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald intensiv gelb, und aus der durch Verdampfen eingeengten Lösung krystallisiren, nachdem das gebildete Harz abfiltrirt worden ist, feine seidenglänzende Nadelchen, welche sich als äthylpseudoisatinsaures Natrium,  $C_8H_4 \begin{array}{l} NH \cdot C_2H_5 \\ CO \cdot COO \cdot Na \end{array}$  erwiesen.

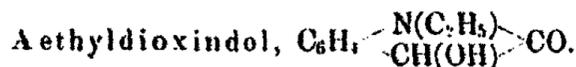
Analyse: Ber. Procente: Na 10.70.  
 Gef. " " 10.60.

Das Salz ist gegen Kohlensäure beständig, wird jedoch durch Salzsäure sofort in Aethylpseudoisatin übergeführt.

<sup>1)</sup> G. Colman, Ann. d. Chem. 248, 114.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 567.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 2195.

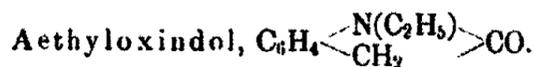


Das Aethylpseudoisatin lässt sich leicht durch Zinkstaub und Salzsäure zu dem Dioxindol reduciren. Man versetzt dazu die Lösung des Aethylpseudoisatins in siedendem Wasser mit überschüssigem Zinkstaub, fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange Salzsäure hinzu, bis die anfangs rothe Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint, und schüttelt nach dem Erkalten wiederholt mit Aether aus. Die beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit erhaltenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.79, H 6.21, N 7.90.

Gef. „ 67.87, „ 6.55, „ 8.04.

Das Aethyldioxindol bildet farblose Prismen, die bei 143° erweichen und bei 154–155° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und färben sich an der Luft unter Oxydation gelb. Die wässrige Lösung färbt sich schnell unter Bildung von Aethylpseudoisatin roth; noch schneller erfolgt die Oxydation in alkalischer Lösung.



Die Reduction des Dibromäthyloxindols zu Oxindol erfolgt leicht nach der von G. Colman<sup>1)</sup> angegebenen Methode. Ein Monobromderivat lässt sich hierbei als Zwischenproduct nicht isoliren. Zur Darstellung wurde Dibromäthyloxindol mit Zinkstaub in wenig Alkohol suspendirt und conc. Salzsäure unter Umschütteln hinzugefügt, wodurch in einigen Minuten eine fast farblose Lösung entstand. Nachdem das Ganze auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde erhitzt war, wurde filtrirt, mit Wasser reichlich verdünnt und so lange erwärmt, bis sich der Alkohol verflüchtigt hatte. Es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Oel ab, welches abfiltrirt und mit Wasser wiederholt unter Erwärmen ausgezogen wurde, wodurch es bis auf eine geringe Menge Harz in Lösung ging. Aus den ersten (filtrirten) Auszügen krystallisirte das Oxindol in farblosen Nadeln, die folgenden wurden mit Aether extrahirt. Die Gesamtmenge der Verbindung wurde zuletzt aus Aceton umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 74.53, H 6.33, N 8.69.

Gef. „ „ 74.39, „ 7.00, „ 8.61.

Das Aethyloxindol bildet farblose, strahlenförmig angeordnete Nadeln, welche bei 97–98° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich sind. Versetzt man die wässrige Lösung mit Bromwasser, so entsteht ein weisser krystallinischer Körper, welcher bromhaltig ist und bei 151° schmilzt. Durch Ein-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 248, 120.

wirkung von salpetriger Säure gelang es nicht, das Aethylpseudoisatinoxim zu erhalten. Durch Oxydationsmittel lässt sich das Aethyl-oxindol leicht in das Aethylpseudoisatin überführen. Man versetzt am besten die wässrige Lösung des Aethyl-oxindols mit einigen Tropfen Natronlauge und fügt so lange Permanganatlösung hinzu, bis die Farbe derselben nicht mehr verschwindet. Versetzt man nun mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleiben beim Verdunsten des letzteren die rothen Krystalle des Pseudoisatins.

Das von uns dargestellte Aethyl-oxindol ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von A. Baeyer<sup>1)</sup> und W. Comstock durch Aethylirung des Oxindols erhaltenen.

$\alpha$ -Propylphenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$ ,  
(untersucht von G. Robisch).

Die Propylverbindung wurde ganz entsprechend dem Aethylphenylhydrazin, unter Anwendung von 70 g Phenylhydrazin und 52.6 n-Propylbromid, dargestellt. Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Chloroform-Benzol-Mischung in feinen seideglänzenden Nadelchen, welche bei 135° schmelzen. Es ist in Benzol leichter löslich, als das salzsaure Salz des Aethylphenylhydrazins.

Analyse: Ber. Procente: N 15.01, Cl 19.03.  
Gef. » » 14.80, » 18.69.

Das vermittelst Natronlauge abgeschiedene Hydrazin siedet unter gewöhnlichen Bedingungen bei 238—240°; wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf, bei 247°. Das spezifische Gewicht desselben ist 0.9471.

Analyse: Ber. Procente: C 72.00, H 9.33, N 18.67.  
Gef. » » 71.74, » 9.51, » 18.81.

Das Hydrazin ist eine farblose, sich an der Luft leicht bräunende Flüssigkeit, welche Fehling's Lösung erst bei längerem Stehen oder beim Erhitzen reducirt und einen zwiebelartigen Geruch besitzt.

70 g Phenylhydrazin lieferten 54 g reines salzsaures Propylphenylhydrazin oder 67 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Pr 1 - N-2-Propylindolcarbonsäure.

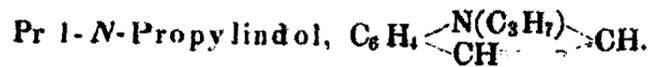


Diese Säure bildet sich besonders leicht aus der Hydrazonbrenztraubensäure, schon durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure in der Kälte. Die Darstellung geschah wie bei der Aethylverbindung. Zuletzt wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 70.93, H 6.40, N 6.89.  
Gef. » » 70.85, » 6.48, » 7.15.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1705.

Die Propylindolcarbonsäure bildet weisse Nadeln, die bei 170° schmelzen und bei höherem Erhitzen zunächst sublimiren, dann in Kohlensäure und Propylindol zerfallen. 55 g salzsaures Propylphenylhydrazin lieferte 47 g reine Säure.

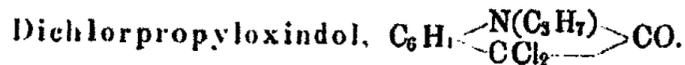


Das Indol wird ganz wie bei der Aethylverbindung angegeben, erhalten. Es bildet ein farbloses Oel, das unter gewöhnlichen Bedingungen bei 259°, Quecksilberfaden ganz im Dampf bei 265°, (unter 768 mm Druck) siedet und selbst bei -15° nicht erstarrt. Das spec. Gewicht ist 1.0559 bei 15°.

Analyse: Ber. Procente: C 83.02, H 8.18, N 8.80.  
Gef. " " 82.91, " 8.26, " 8.86.

Das Pikrat,  $C_6H_5N(C_3H_7) \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , in ätherischer Lösung dargestellt und aus Ligroin umkrystallisirt, bildet rothe Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 52.58, H 4.12, N 14.43.  
Gef. " " 52.46, " 4.20, " 14.60.

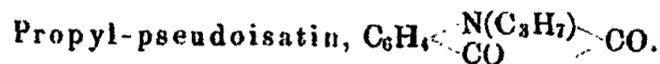


Bildet, analog der Aethylverbindung dargestellt, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 67° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.09, H 4.50, Cl 29.09, N 5.73.  
Gef. " " 53.94, " 4.63, " 29.37, " 5.83.

Die Dibromverbindung, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet prismatische Krystalle, welche bei 97° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 39.64, H 3.30, Br 48.04, N 4.20.  
Gef. " " 39.57, " 3.38, " 48.29, " 4.31.



Durch Kochen mit Wasser lassen sich die beschriebenen Halogenverbindungen leicht in das Pseudoisatin überführen. Es bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, hellroth gefärbte Nadelchen, aus Benzol blutrothe Tafeln, die bei 72° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.40.  
Gef. " " 69.53, " 5.88, " 7.51.

Erhitzt man Dichlor- und Dibrom-Propyloxindol oder auch das Pseudoisatin mit Barytwasser, so tritt Lösung unter Gelbfärbung ein. Entfernt man das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure und verdampft das Filtrat, so erhält man kugelförmige Aggregate oder feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln von propylpseudoisatin-

saurem Baryum.  $(C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot C_3H_7 \\ \text{CO} \cdot \text{COO} \end{array})_2 \text{Ba.}$

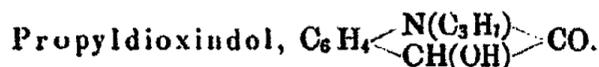
Analyse: Ber. Procente: Ba 24.96.  
 Gef. » » 24.93, 24.75.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Salz unter Rothfärbung sogleich in das Pseudoisatin übergeführt.

Das Oxim und zwar das  $\beta$ -Oxim,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(C_3H_7) \\ C(N.OH) \end{array} \right\rangle CO$ , wird leicht erhalten, indem man eine heisse wässrige Lösung von Propylpseudoisatin mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumcarbonat versetzt und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich beim Erkalten ausscheidende Oxim wird am besten mit Aether ausgeschüttelt und die beim Verdunsten hinterbleibende gelbe Krystallmasse zweimal aus Aceton umkrystallisirt.

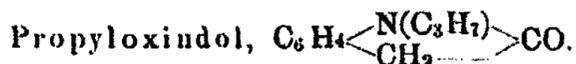
Analyse: Ber. Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.  
 Gef. » » 64.60, » 6.00, » 13.52.

Das Oxim erweicht bei  $76^\circ$ , schmilzt bei  $88^\circ$  und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit Schwefelammonium behandelt bildet sich kein Indigo, sodass sich die Gruppe N.OH in  $\beta$ -Stellung befindet.



Dieses Dioxindol lässt sich schwerer in reinem Zustand erhalten, als die Aethylverbindung. Schüttelt man das Filtrat nach der Reduction des Propylpseudoisatins mit Zinkstaub und Salzsäure mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben eine zähe ölige Flüssigkeit, welche nach 12-stündigem Stehen im Exsiccator beim Reiben erstarrte. Die Masse liess sich nur aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wodurch gelb gefärbte, also schon etwas oxydirte, Krystalle erhalten wurden. Der Schmp.  $70^\circ$  lag, der Aethylverbindung gegenüber, niedrig, doch gab die Analyse auf Propyldioxindol stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 69.11, H 6.80, N 7.33.  
 Gef. » » 68.99, » 6.94, » 7.17.



Das Oxindol liess sich genau wie die Aethylverbindung erhalten; auch hier entsteht kein Monobrompropyloxindol als Zwischenproduct.

Analyse: Ber. Procente: C 75.42, H 7.42, N 8.00.  
 Gef. » » 75.52, » 7.53, » 8.17.

Das Propyloxindol bildet farblose Krystalle, welche bei  $68-69^\circ$  schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In kaltem Wasser löst es sich schwer, in heissem etwas leichter. Durch Bromwasser entsteht eine Fällung; der ausgeschiedene bromhaltige Körper schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt.

bei 125°. Durch Kaliumpermanganat wird das Oxindol rasch zu Pseudoisatin oxydirt.

Isopropylphenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(CH(CH_3)_2) \cdot NH_2$ ,  
(untersucht von R. Ilmer).

Die Darstellung dieses Hydrazins erfolgte in derselben Weise wie die der Aethylverbindung. Die aus dem salzsauren Salz abgetrennte Base siedet bei 236°, das spec. Gewicht ergab sich bei 15° zu 0,9588.

Die Isopropylindolcarbonsäure bildet sich etwas schwieriger, als die entsprechende Verbindung des Normalpropyls. Sie schmilzt bei 183°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.89.

Gef. » » 6.94.

Das aus dieser Säure in bekannter Weise erhaltene Indol siedet bei 250°.

Analyse: Ber. Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.66.

Das Pikrat bildet kleine rothe Krystalle, die bei 76° schmelzen.

Trinitrohydrazoisopropylbenzol,

$C_6H_5 \cdot N(C_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ .

E. Fischer<sup>1)</sup> zeigte früher, dass durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Phenylhydrazin das Trinitrohydrazobenzol,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ ,

entsteht, welches durch gelbes Quecksilberoxyd in die entsprechende Azoverbindung überging. E. Willgerodt und M. Ferko<sup>2)</sup> untersuchten diese Verbindungen näher und zeigten, dass vermittelt des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols ( $NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4$ ) ein Dinitrohydrazobenzol  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , vermittelt des Laubenheimer'schen Dinitrochlorbenzols ( $NO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$ ) ein Mononitrochlorhydrazobenzol,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ , entsteht.

Es schien uns nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung des Pikrylchlorids, sowie der Chlordinitrobenzole auf die  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazine zu untersuchen, da auf diese Weise Repräsentanten einer noch unbekannteren Verbindungsreihe entstehen. Es sind nämlich Hydrazoverbindungen, in denen ein Wasserstoffatom der NH-Gruppen durch Alkyl ersetzt ist, noch nicht bekannt:

$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ : Azoverbindung,

$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ : Hydrazoverbindung,

$C_6H_5 \cdot N(C_3H_7) \cdot NH \cdot C_6H_5$ : unbekannt.

In der That haben wir so Trinitroverbindungen dieser unbekannteren Reihe leicht, Dinitroverbindungen schwieriger und Chlornitroverbindungen nicht erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 190, 132. <sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 37, 355.

Zur Darstellung des Trinitrohydrazoisopropylbenzols wurden 5 g (1 Mol.) Pikrylchlorid in 100 g absolutem Alkohol heiss gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und hierauf die berechnete Menge 6 g (2 Mol.) Isopropylphenylhydrazin, welche mit etwas absolutem Alkohol verdünnt war, in kleinen Portionen hinzugefügt. An der Stelle, an welcher die beiden Flüssigkeiten zusammentrafen, entstand jedesmal eine tiefdunkle Färbung, welche beim Umschütteln in braunroth überging. Nach längerem Stehen wurde der Kolben in eine Kältemischung gestellt, wobei nach kurzer Zeit braunrothe Nadelchen auskrystallisirten, die sich beim Umschütteln vermehrten. Die abfiltrirten Krystalle wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 50.01, H 4.36, N 19.28.  
Gef. » » 49.86, » 4.15, » 19.39.

Das Trinitrohydrazoisopropylbenzol bildet braunrothe Nadelchen, welche sich warzenförmig zusammenballen und bei 156° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, nicht in Wasser.

Die Verbindung hat durch das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom noch schwach sauren Charakter, doch lassen sich keine Salze derselben isoliren. Sie ist dementsprechend leicht löslich in wässrigen Alkalien und zwar mit tief dunkler Farbe und wird durch Salzsäure unverändert wieder gefällt.

Das von Fischer und von Willgerodt untersuchte Trinitrohydrazobenzol wird, wie schon oben angeführt, durch Quecksilberoxyd zu einer Azoverbindung oxydirt. Es war daher von Interesse festzustellen, wie sich unser alkyliertes Hydrazobenzol bei der Oxydation verhalten würde. Unsere Versuche ergaben jedoch, dass Quecksilberoxyd, auch gelbes, ganz ohne Wirkung auf die Verbindung war und dass andere Oxydationsmittel weitgehende Veränderungen bewirkten. Auch durch Reductionsmittel liess sich kein fassbares Product erhalten.

Dinitrohydrazoisopropylbenzol,  $C_6H_5.N(C_3H_7).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ .

3 g  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol wurden in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst und die auf 2 Mol. berechnete Menge Isopropylphenylhydrazin in kleinen Mengen unter Umschütteln hinzugefügt. Die dunkelrothe Lösung wurde darauf 1 Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt und alsdann stark abgekühlt. Es schied sich nach längerem Stehen und häufigem Schütteln ein braunrothes Pulver aus, welches abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: N 17.17.  
Gef. » » 16.99.

Die Verbindung bildet braunrothe Nadelchen, welche in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind. Sie löst sich im Unterschied zu der Trinitroverbindung auch nicht in wässrigen Alkalien.

Durch Einwirkung des Laubenheimer'schen *o*-Dinitro-*p*-chlorbenzols auf das Propylhydrazin liess sich kein fassbares Product erhalten.

$\alpha$ -Isobutylphenylhydrazin,  $C_6H_5.N(C_4H_9).NH_2$ .

Die Verbindung siedete, wie die früher erhaltene, bei  $245^\circ$  und hatte bei  $15^\circ$  das spec. Gewicht 0.9633. Das salzsaure Salz ist auch in kaltem Benzol ziemlich leicht löslich. Die in bekannter Weise dargestellte Isobutylindolcarbonsäure bildet weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei  $152^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 70.41, H 7.52, N 6.49.  
Gef. » » 70.24, » 7.31, » 6.82.

Das durch Erhitzen erhaltene und gereinigte Isobutylindol,  $C_8H_8N(C_4H_9)$ , siedet bei  $260^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: N 8.09.  
Gef. » » 8.16.

Eine krystallisirte Verbindung mit Pikrinsäure ist nicht mehr zu erhalten, dieselbe scheint vielmehr flüssig zu sein.

Tri- und Dinitrohydrazobutylbenzol.

Die Trinitroverbindung,  $C_6H_5.N(C_4H_9).NH.C_6H_3(NO_2)_3$ , wird wie bei Propylhydrazin angegeben, durch Einwirkung von 5 g Pikrylchlorid auf 6.6 g Isobutylhydrazin erhalten. Sie bildet rothe Nadeln, die bei  $105^\circ$  schmelzen, sich in Alkalien mit tiefdunkler Farbe lösen und ganz ähnlich der Propylverbindung verhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 52.20, H 4.52, N 18.66.  
Gef. » » 52.41, » 4.84, » 18.63.

Zur Darstellung der Dinitroverbindung,  $C_6H_5.N(C_4H_9).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ , wurden 5 g  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in alkoholischer Lösung mit 6.64 g Isobutylphenylhydrazin am Rückflusskühler erhitzt, und, da beim Erkalten nichts ausfiel, der Kolbeninhalt zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit ziemlich viel Wasser versetzt. Die abgeschiedene krystallinische, aber noch etwas harzige Masse wurde bis zur neutralen Reaction mit Wasser ausgewaschen und dann in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in rothen Nadeln aus, welche bei  $151^\circ$  schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 58.18, H 5.45, N 16.96.  
Gef. » » 58.37, » 5.65, » 16.54.

Die Dinitroverbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in wässrigem Alkali.

$\alpha$ -Isoamylphenylhydrazin,  $C_6H_5.N(C_3H_7).NH_2$ .

Auch hier ist der Siedepunkt der aus dem salzsauren Salz ab-  
geschiedenen Base derselbe wie der früher gefundene:  $262^\circ$ . Spec.  
Gewicht bei  $15^\circ = 0.9680$ .

Die Indolcarbonsäure bildet sich sehr leicht und schmilzt  
bei  $122^\circ$ .

Analyse: Ber. Procents: C 72.72, H 7.35, N 6.06.

Gef. » » 72.59, » 7.54, » 6.21.

Das Isoamylindol,  $C_8H_9N(C_3H_7)$ , siedet bei  $276^\circ$  und bildet  
kein festes Pikrat.

Analyse: Ber. Procents: N 7.03.

Gef. » » 7.22.

Das Trinitrohydrazoamylbenzol,  $C_6H_5.N(C_3H_7).NH.C_6H_2(NO_2)_3$ ,  
wird wie die Propylverbindung erhalten und bildet  
rothe, bei  $58^\circ$  schmelzende Nadelchen.

Analyse: Ber. Procents: C 52.44, H 4.88, N 17.99.

Gef. » » 52.56, » 5.12, » 17.99.

Das Dinitrohydrazoisamylbenzol,

$C_6H_5.N(C_3H_7).NH.C_6H_3(NO_2)_2$ ,

vermittelst 4 g  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und 7.03 g  $\alpha$ -Amylphenylhydrazin  
wie die Propylverbindung erhalten, bildet hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. Procents: C 59.29, H 5.31, N 16.28.

Gef. » » 59.37, » 5.56, » 16.62.

Die Verbindung schmilzt bei  $104^\circ$  und entspricht in ihrem Ver-  
halten dem Dinitrohydrazopropyl- und -isobutylbenzol.

Rostock, den 5. October 1895.

#### 494. A. Michaelis: Ueber einige organische Verbindungen mit anorganischen Radicalen.

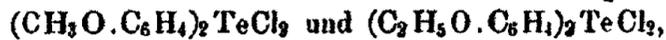
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Wie ich schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ausgeführt, ist die  
Zahl der gewöhnlich in die Kohlenwasserstoffe eingeführten anorga-  
nischen Radicale nur eine geringe. Diese Radicale sind meistens in  
den natürlichen organischen Verbindungen aufgefunden und enthalten  
nur die Anfangsglieder des periodischen Systems, also die Elemente  
mit kleinem Atomgewicht. Die nachfolgenden Abhandlungen einiger  
meiner Schüler sollen einen Beitrag zur Kenntniss organischer Ver-  
bindungen mit Elementen von höherem Atomgewicht bilden. Ich  
möchte von diesen Verbindungen besonders die Selen- und Tellur-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 710.

derivate hervorheben. Die Radicale  $\text{:SeCl}_2$  und  $\text{:TeCl}_2$  lassen sich mit besonderer Leichtigkeit in verschiedene Klassen organischer Verbindungen einführen und zwar durch einfaches Zusammenbringen der letzteren mit den Tetrachloriden. So giebt Tellurtetrachlorid, ebenso wie dies früher von dem Selentetrachlorid nachgewiesen wurde, mit Anisol und Phenetol leicht die Dichlortelluroverbindungen,



welche sich in die entsprechenden Bromide, Nitrate, Hydroxyde überführen lassen. Besonders merkwürdig ist aber die Einführung der Radicale  $\text{SeCl}_2$  und  $\text{TeCl}_2$  in viele Ketone. Bringt man die ätherische Lösung dieser Chloride mit gemischten, aliphatisch-aromatischen Ketonen zusammen, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystallnadeln in reichlicher Menge aus, die eine Verbindung darstellen, in welcher in dem aliphatischen Rest der genannten Ketone das Radical  $\text{SeCl}_2$  oder  $\text{TeCl}_2$  eingetreten ist, also z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{SeCl}_2^1$ .

Bei Darstellung der Selenverbindung ist sogar die Anwendung des immerhin schwieriger zu handhabenden Tetrachlorides nicht nöthig. Es genügt hier, eine Lösung von seleniger Säure in mit Salzsäure gesättigtem Aether mit dem Keton zusammenzubringen, um in wenigen Minuten unter erheblicher Erwärmung eine fast quantitative Abscheidung des oben genannten Körpers zu bewirken. Die grosse Affinität des Selen zu Chlor, wie sie schon von Rathke<sup>2)</sup> und von mir<sup>3)</sup> hervorgehoben ist, tritt hier deutlich hervor. Auch vermittelt des gewöhnlichen Acetons kann man die entsprechende Dichlorselenverbindung erhalten.

Es gelingt also mit der grössten Leichtigkeit, die Elemente Selen und Tellur in die Ketone einzuführen.

Bezüglich der beschriebenen Wismuthverbindungen möchte ich hervorheben, dass sich die Derivate des fünfwerthigen Wismuths beständiger erwiesen haben, als die des dreiwertigen. Während das Wismuthtriphenyl durch Salpetersäure ganz zerstört wird, lässt sich das Wismuthtriphenylchlorid oder noch besser das entsprechende Nitrat relativ leicht nitriren.

Die Auffindung der Seleno- und Telluro-Ketone in Verbindung mit den zahlreichen anorganischen Derivaten der secundären Amine und der leichten Einführbarkeit des Thionyls in die primären Amine beweist die Fruchtbarkeit der Methode der Aufsuchung neuer anorganischer Radicale.

Rostock, October 1897.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Constitution dieser Verbindungen vergl. die folgende Mittheilung. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 152, 195.

<sup>3)</sup> Jenaische Zeitschr. f. Med. und Naturw. 6, 92.

495. A. Michaelis und Fr. Kunckell: Ueber organische Selenverbindungen.

{Zweite Mittheilung: aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.}

(Eingegangen am 23. November.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt, erhält man durch Einwirkung von Selenylchlorid oder Selentetrachlorid auf Phenoläther wohlcharakterisirte Selenverbindungen. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und zunächst die Einwirkung der genannten Selenchloride auf Naphtoläther, Phenole und Ketone studirt.

Selenylchlorid und die Naphtoläther.

Das Selenylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung der Naphtoläther sehr heftig ein, man muss daher das Chlorid tropfenweise und unter Abkühlung zusetzen. Ueberlässt man dann das Ganze in einem lose verschlossenen Kolben und unter Ersatz des verdampfenden Aethers längere Zeit sich selbst, so scheiden sich die gebildeten Selenverbindungen meistens gut krystallisirt aus. Durch Einwirkung von Halogen auf dieselben werden keine Additionsproducte erhalten, während solche bei den Selenverbindungen der Phenoläther leicht entstehen.

Selenonaphtolmethyläther,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{Se}$ .

Die  $\alpha$ -Verbindung krystallisirt von allen hierher gehörigen am wenigsten gut. Giebt man zu einer Lösung von 2 Mol. des  $\alpha$ -Naphtolmethyläthers in Aether 1 Mol. Selenylchlorid, so entsteht unter heftiger Reaction und Entwicklung von Salzsäure eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten des Aethers eine dunkelrothe zähe Masse hinterlässt. Erhitzt man dieselbe mit Aether unter Druck, so scheidet sich eine rothgelbe feste Masse aus, die in Chloroform gelöst, beim Verdunsten desselben hellgelb und krystallinisch wird.

Analyse: Ber. Procente: C 67.18, H 4.58.

Gef. » » 66.82, » 4.95.

Der Seleno- $\alpha$ -Naphtolmethyläther schmilzt bei 138° und löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Bei weitem besser, als die beschriebene Verbindung krystallisirt der Seleno- $\beta$ -Naphtolmethyläther.

Man bringt zur Darstellung desselben 1 Mol. Selenylchlorid mit 2 Mol. einer ätherischen Lösung des  $\beta$ -Naphtolmethyläthers zusammen und überlässt das Ganze unter Ersatz des verdunstenden Aethers sich selbst. Nach ungefähr 8 Tagen trübt sich die Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 609.

keit und nach 10 Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die mit Aether gewaschen oder aus Benzol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 67.18, H 4.58.  
Gef. » » 67.22, » 4.72.

Der Seleno- $\beta$ -Naphtholmethyläther schmilzt bei 162° und löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Chloroform und in Alkohol.

#### Selenonaphtholäthyläther, $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Verbindung krystallisiren gut und werden ganz ebenso, wie oben bei der  $\beta$ -Methylverbindung angegeben ist, erhalten. Die  $\alpha$ -Verbindung scheidet sich nach etwa 10–12-tägigem Stehen der ätherischen Lösung in gelben Nadeln aus, die bald den ganzen Boden des Gefässes als Krystallconglomerat überziehen. Nach Abwaschen mit Aether ist die Verbindung rein.

Analyse: Ber. Procente: C 68.40, H 5.22.  
Gef. » » 69.00, 68.61, » 6.01, 5.42.

Der Seleno- $\alpha$ -Naphtholäthyläther bildet kleine citronengelbe Nadelchen, die bei 149° schmelzen und sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol lösen.

Die  $\beta$ -Verbindung bildet rein weisse Nadeln, die sich schon nach einigen Tagen aus der ätherischen Lösung abzuschneiden beginnen.

Analyse: Ber. Procente: C 68.40, H 5.22.  
Gef. » » 68.59, » 5.60.

Der Seleno- $\beta$ -Naphtholäthyläther schmilzt bei 176° und wird am besten aus Chloroform umkrystallisirt.

#### Selenylchlorid und Phenol, Resorcin und Naphthol.

Während Thionylchlorid mit Phenolen schön krystallisirende Thioverbindungen bildet, erhält man vermittelst des Selenylchlorids nur amorphe Körper. Am besten ist die Naphtholverbindung charakterisirt.

Versetzt man eine ätherische Lösung von 2 Mol. Phenol mit 1 Mol. Selenylchlorid, so erhält man unter Salzsäureentwicklung eine rothe Lösung. Nach Beendigung der Reaction, die zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wird, lässt man den Aether verdunsten. Es hinterbleibt ein dickflüssiges rothes Harz, welches durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator eine bröcklich gelbe Masse liefert. Dieselbe ergab bei der Analyse Zahlen, die annähernd einem Selenophenol  $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$  entsprachen.

Analyse: Ber. Procente: C 54.34, H 3.77.  
Gef. » » 54.17, » 3.99.

Das Selenophenol löst sich in Alkohol, Chloroform, Kali oder Natronlauge und auch in Ammoniak.

Ein Seleno- $\beta$ -Naphthol,  $\text{Se}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$ , wurde in ähnlicher Weise erhalten. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende dunkle Masse wurde mit Wasser gewaschen, dann durch Wasserdämpfe das überschüssige Naphthol entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 65.75, H 3.83.

Gef. " " 66.17, " 4.33.

Das Seleno- $\beta$ -Naphthol bildet kleine rothglänzende Blättchen, welche bei  $186^\circ$  schmelzen.

Durch Einwirkung von Selenylchlorid auf Resorcin scheint eine Selenylverbindung,  $\text{SeO}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2)_2$ , zu entstehen. Versetzt man eine Lösung von 2 Mol. Resorcin in viel Aether mit Selenylchlorid, so scheidet sich unter Entwicklung von Salzsäure ein, geronnenem Eiweiss ähnlicher, Niederschlag aus, der sich allmählich vermehrt. Nach Beendigung der Reaction wird der Aether abgegossen, der Rückstand mit viel wässrigem Aether gewaschen und alsdann in Natronlauge gelöst. Das Filtrat wurde mit Essigsäure versetzt und der voluminöse weisse, flockige Niederschlag in Alkohol gelöst. Es hinterblieb dann beim Verdunsten der Lösung eine feste, rothbraune, spröde Masse, die bei der Analyse Zahlen ergab, die zu obiger Formel führten:

Analyse: Ber. Procente: C 46.00, H 3.19.

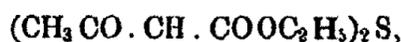
Gef. " " 45.99, 45.69, 45.45, 45.75.

" " H 3.49, 4.26, 3.84, 4.06.

Das Selenylresorcin schmilzt zwischen  $170$  und  $173^\circ$  und löst sich leicht in Alkohol, Natron- oder Kali-Lauge, sowie in Ammoniak.

#### Selentetrachlorid und Ketone.

Bringt man Acetessigester mit Chlorschwefel oder Thionylchlorid zusammen, so entsteht bekanntlich ein Thiacetessigester,



als fester, schön krystallisirender Körper<sup>1)</sup>. Da der Schwefel hierbei in den Ketonrest eingreift, lag es nahe, Chlorschwefel auch auf Aceton einwirken zu lassen. Frühere von Fr. Loth<sup>2)</sup> und dem Einen von uns in dieser Richtung ausgeführte Versuche führten jedoch nicht zu einheitlichen Körpern. Es erschien daher auch eine entsprechende Einwirkung der Chloride des Selens nicht gerade aussichtsvoll. Zu unserer Ueberraschung erhielten wir jedoch durch Zusammenbringen von Selentetrachlorid mit Aceton sehr leicht einen schön krystallisirenden, wenn auch nicht sehr beständigen Körper, von der Zusammensetzung  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{SeCl}_2$ . Weitere Versuche ergaben, dass sich noch leichter entsprechende Verbindungen unter Anwendung von gemischten aromatisch-aliphatischen Ketonen erhalten lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 559. <sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2548.

Dichlorselenoaceton,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{SeCl}_2$ .

Verdünt man 2 Mol. reines Aceton mit viel wasserfreiem Aether und giebt in kleinen Portionen 1 Mol. Selen-tetrachlorid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit, unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure, schwach gelb. Man erwärmt zuletzt etwas auf dem Wasserbade, bis sich das zugesetzte Selen-tetrachlorid völlig gelöst hat. Die Flüssigkeit beginnt sich dann zu trüben, und kurze Zeit darauf ist sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Man filtrirt alsdann sogleich, wäscht den Rückstand mit gewöhnlichem Aether und trocknet im Exsiccator. Die Analyse dieses Körpers führte zu obiger Formel:

Analyse: Ber. Procente: C 27.27, H 3.79, Cl 26.89.  
Gef.     »     » 27.78,   » 4.07,   » 27.24.

Das Dichlorselenoaceton bildet weisse Nadeln, die bei  $82^\circ$  schmelzen und die Schleimhäute stark reizen. Beim Aufbewahren verändert es sich rasch, indem es schon nach einem Tage eine rothe Färbung annimmt und dann schnell in eine rothbraune, zähe Masse übergeht. Beim Kochen mit Wasser geht es in Lösung, doch scheidet sich an dieser bald Selen aus. In Alkohol löst sich das Dichlorselenoaceton leicht, krystallisirt aber daraus nicht unverändert, in Aether ist es wenig löslich.

Dichlorselenoacetophenon,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{SeCl}_2$ .

Diese Verbindung wird ganz entsprechend der vorigen durch Eintragen von Selen-tetrachlorid in eine ätherische Lösung von Acetophenon erhalten. Wenn die Salz-säureentwicklung träge wird, so erwärmt man etwas. Nach ungefähr einer halben Stunde scheiden sich kleine Nadeln aus, die abfiltrirt und mit Aether gewaschen werden.

Noch leichter erhält man diese Verbindung unter Anwendung von seleniger Säure, wie man sie durch Eindampfen einer Lösung von Selen in Salpetersäure erhält. 3 g derselben werden mit etwa 25 ccm gewöhnlichem Aether übergossen, dann bis zur völligen Lösung trockne Salzsäure eingeleitet und nun 5 g Acetophenon hinzugefügt. Nach wenigen Minuten tritt eine starke Wärmeentwicklung ein, sodass der Aether sich bis zum Sieden erhitzt und sofortige Abkühlung nöthig ist. Es scheidet sich dann die Selenverbindung in feinen Nadeln sehr reichlich aus; durch Abfiltriren und Abwaschen mit Aether wird sie sofort rein erhalten. Das Filtrat giebt auf erneutes Einleiten von Salzsäure weitere Mengen der Selenverbindung, die jedoch durch ausgeschiedenes Selen röthlich gefärbt sind und daher aus Chloroform umkrystallisirt werden müssen. Auch bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure lässt sich die Verbindung, wenn auch mit nicht so guter Ausbeute, erhalten. Man löst am besten 3 g rohe

selenige Säure in 6 ccm conc. (40 pCt.) Salzsäure und giesst diese Lösung zu 2 g Acetophenon, die mit 25 ccm absolutem Alkohol vermischt sind. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich dann aus der warmen Flüssigkeit feine Nadeln aus, die sich nach kurzer Zeit so vermehren, dass ein Krystallbrei entsteht. Die (sehr voluminöse) Krystallmasse ist, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, schneeweiss und vollkommen rein. Nach dieser Methode kann man kleine Mengen der Verbindung am schnellsten erhalten.

Die Analyse führte zu obiger Formel:

Analyse: Ber. Procente: C 49.48, H 3.61, Cl 18.29, Se 20.37<sup>1)</sup>.  
 Gef. » » 49.14, » 3.96, » 18.59, » 20.10.

Das Dichlorselenoacetophenon bildet weisse Nadeln oder, rasch abgechieden, eine weisse verfilzte Masse, schmilzt bei 122° und ist im Aufbewahren in verschlossenen Gefässen beständig. Nach einiger Zeit tritt jedoch der Geruch des Chloracetophenons auf, während die Verbindung anfangs geruchlos ist. Es ist fast unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol und wird am besten aus warmem Chloroform umkrystallisirt. Erwärmt man den Körper mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, so zersetzt er sich; bei gelindem Erwärmen entsteht eine gelbliche zähe Masse, die vielleicht das Hydroxyd darstellt, unter gleichzeitigem theilweisem Zerfallen in Acetophenon und selenige Säure. Bei stärkerem Erhitzen, besonders mit starker Natronlauge, tritt Abscheidung von rothem Selen ein, indem zugleich der intensive Geruch nach Chloracetophenon auftritt. Erhitzt man die Verbindung mit conc. Salzsäure, so wird sie nur wenig verändert. Mit Phenylhydrazin entsteht, neben dem salzsauren Salz desselben, eine rothe harzige Masse, die noch nicht näher untersucht ist.

Ganz ähnliche Verbindungen haben wir auch unter Anwendung von Tolylmethylketon, sowie Propiophenon erhalten, die wir später näher beschreiben werden.

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Selens in diesen Verbindungen machte anfangs Schwierigkeiten. Nach einer mit meinem Assistenten Hrn. Röhrner angearbeiteten Methode verfährt man am besten in folgender Weise. Die Substanz wird mit gewöhnlicher conc. Salpetersäure im Rohr auf 180° erhitzt, dann der Rohrinhalt in einem Kolben gespült und mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es wird dadurch alle Salpetersäure zerstört, ohne dass ein Verlust an Selen eintritt, wie dies immer beim Eindampfen mit Salzsäure der Fall ist. Als dann wird die eventuell filtrirte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Natrium erhitzt und das ausgeschiedene Selen nach längerem Erhitzen abfiltrirt, getrocknet und gewogen

Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so geben wir obige Constitutionsformel zunächst unter Reserve. Da unter Anwendung von Benzophenon keine entsprechende Reaction erfolgt, so scheint jedenfalls der aliphatische Rest für die Entstehung derselben nöthig zu sein.

Rostock, October 1897.

#### 496. E. Rust: Ueber organische Tellurverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Organische Tellurverbindungen sind bis jetzt nur in geringer Zahl bekannt. Wöhler<sup>1)</sup> stellte im Jahre 1840 zuerst das Telluräthyl,  $(C_2H_5)_2Te$ , dann in Verbindung mit Dean<sup>2)</sup> im Jahre 1855 das Tellurmethyl dar, von denen das erstere von Mallet<sup>3)</sup> und später von Marquardt<sup>4)</sup> genauer untersucht wurde. Das Tellurphenyl,  $(C_6H_5)_2Te$ , erhielten neuerdings F. Krafft und R. E. Lyons<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Tellur auf Quecksilberdiphenyl; nach dieser interessanten Methode werden sich auch die Homologen dieser Verbindung erhalten lassen.

Die glatte Reaction des Selentetrachlorides mit verschiedenen organischen Verbindungen (s. die vorhergehende Abhandlung) machte es wahrscheinlich, dass sich das Tellurtetrachlorid in ähnlicher Weise verhalten würde. Die folgenden, auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis angestellten Versuche haben in der That ergeben, dass man so in sehr einfacher Weise eine grosse Zahl organischer Tellurverbindungen erhalten kann.

Das von mir angewandte Tellurtetrachlorid war nach der Methode von Michaelis<sup>6)</sup> dargestellt und durch mehrmalige Destillation völlig rein erhalten. Ich will hier noch bemerken, dass Tellurtetrachlorid aus einer Lösung in reinem Aether nicht als solches, sondern in Verbindung mit 1 Mol. Aether auskrystallisirt. Man erhält so lange gelbe Krystallnadeln, die rasch abgepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $TeCl_4, (C_2H_5)_2O$ .

Procente: Cl 41.05.

Gef. » » 41.80.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 35, 111; 84, 69.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 93, 233.

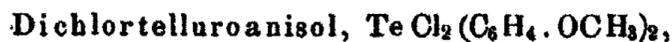
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 97, 223.      <sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 2042.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 1768.      <sup>6)</sup> Diese Berichte 20, 1780.

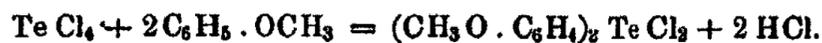
Die Verbindung ist stark hygroskopisch. Das Tellurtetrachlorid verhält sich also in dieser Beziehung wie das Titan-tetrachlorid, das ebenfalls mit 1 Mol. Aether krystallisirt.

#### Tellurtetrachlorid und Anisol.

Beide Verbindungen wirken lebhaft unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf einander ein. Man wendet am besten reines, trocknes und unverdünntes Anisol an. Zu je 2 Mol. desselben, die in einem Erlenmeyer-Kölbchen enthalten sind, bringt man allmählich 1 Mol. Tellurtetrachlorid und unterstützt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Nachdem letzteres so lange fortgesetzt worden ist, bis völlige Lösung erfolgt und alle Salzsäure vertrieben ist, lässt man erkalten und bringt den gebildeten Krystallbrei auf Thonplatten in den Exsiccator neben Natronkalk oder Aetznatron. Zuletzt wird die trockne Masse aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass ein



vorlag. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Sehr rein erhält man die Verbindung, indem man daraus zunächst das unten beschriebene Hydroxyd darstellt und dieses durch Salzsäuregas oder Auflösen in wässriger Salzsäure und Verdunsten wieder in das Chlorid überführt.

Analyse: Ber. Procente: Te 30.99, Cl 17.19.  
Gef. » » 30.49, 30.69, » 16.97, 17.02.

Analyse: Ber. Procente: C 40.68, H 3.39.  
Gef. » » 40.18, 40.53, » 3.47, 3.49.

Das Dichlortelluroanisol bildet kleine gelbe Krystallnadeln, welche bei 190° schmelzen. Es löst sich in wasserfreiem Aether, Chloroform und Benzol unverändert. Durch Wasser oder wasserhaltige Lösungsmittel erfolgt Zersetzung, indem sich weisse Flocken des Hydroxyds  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{Te}(\text{OH})_2$  abscheiden. In Salzsäure sowie in Natronlange löst es sich klar.

Das Platindoppelsalz,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \text{Te Cl}_2, \text{Pt Cl}_4$ , erhält man durch Auflösen des Chlorids in wässriger Salzsäure und Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid. Beim Verdunsten im evacuirten Exsiccator erhält man braune Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: Pt 25.90.  
Gef. » » 26.08, 26.14.

Das Salz bildet gelbbraune Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

**Dihydroxytelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OH})_2$ .**

Löst man Dichlortelluroanisol in verdünnter Natronlauge und versetzt die filtrirte Lösung mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen ergab derselbe bei der Analyse Zahlen, die zu obiger Formel führten.

Analyse: Ber. Procente: Te 33.77, C 44.68, H 4.25.  
Gef. » » 33.55, 33.60, » 44.37, 44.46, » 4.34, 4.33.

Das Dihydroxytelluroanisol bildet ein amorphes weisses Pulver, das sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt. Es ist leicht löslich in Säuren und Alkalien, verhält sich also sowohl als Base wie auch als schwache Säure. Aus der sauren Lösung kann man durch Verdunsten die entsprechenden Salze erhalten, wie z. B. das Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat.

Bei vorsichtigem Erhitzen verliert das Hydroxyd zwar Wasser, doch gelingt es schwer, das reine Oxyd,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ , zu erhalten. Bei dreistündigem Erhitzen auf  $115^\circ$  verlor es 2.3 pCt. an Gewicht, bei weiterem Erhitzen auf  $125^\circ$  noch 3.9 pCt., also im Ganzen 6.3 pCt., während das Entweichen von 1 Mol. Wasser einen Verlust von 5.2 pCt. bedingen würde. Es war also schon geringe Zersetzung eingetreten. Dementsprechend hatte der Rückstand auch eine bräunliche Farbe und löste sich nicht mehr völlig in Salzsäure.

Das Phenyltelluridibromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ , geht nach Krafft und Lyons<sup>1)</sup> durch Natronlauge nicht in ein Hydroxyd, sondern in ein Oxyd,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$ , über, das in Natronlauge unlöslich ist. Der Eintritt der elektro-negativen Gruppe  $\cdot\text{OCH}_3$  in das Phenyl hat also den sauren Charakter des Dihydroxytelluranisols bedingt.

**Dibromtelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$ .**

Das Bromid wird am besten durch Auflösen des Hydroxyds in wässriger, warmer Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung erhalten. Es hinterbleibt eine braune Masse, welche auf Thonplatten getrocknet und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. Proc.: C 33.46, H 2.78, Br 31.87.  
Gef. » » 33.29, » 2.91, » 31.82, 31.94.

Auch durch Umsetzung des Chlorids in alkoholischer Lösung mit Bromkalium lässt sich die Verbindung erhalten.

Das Dibromtelluroanisol bildet gelbe Krystallnadeln, die bei  $183.5^\circ$  schmelzen und ist leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, Benzol, Petroläther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1770.

Dijodtelluroanisol,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeJ}_2$ .

Die Verbindung wird wie die vorige aus dem Hydroxyd mit wässriger Jodwasserstoffsäure oder aus dem Chlorid mit Jodkalium erhalten. Die Krystallisation erfolgt nur sehr langsam.

Ber. Procente: J 42.62.

Gef. » » 42.90, 42.72.

Das Jodid bildet rothbraune glänzende Blättchen, die bei  $170^\circ$  schmelzen.

Telluroanisolnitrat,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$ .

Löst man Dihydroxyltelluroanisol in warmer, verdünnter Salpetersäure und überlässt die Lösung im evacuirten Exsiccator der langsamen Verdunstung, so erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle des Nitrats, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblos werden.

Analyse: Ber. Procente: N 6.01.

Gef. » » 6.24.

Das Telluroanisoldinitrat bildet farblose derbe Krystalle, welche bei  $127-128^\circ$  schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

## Tellurtetrachlorid und Phenetol.

Dichlortellurophenetol,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie die des Anisols erhalten und gereinigt und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 43.54, H 4.08, Cl 16.10, Te 29.02.

Gef. » » 43.39, » 4.17, » 15.92, 15.89, » 28.90, 28.77.

Das Dichlortellurophenetol bildet gelbe Krystallnadeln, welche bei  $185^\circ$  schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie die Anisolverbindung verhalten. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird die Verbindung unter Abspaltung von Phenetol zersetzt.

Ein Platindoppelsalz liess sich nur schwer erhalten.

Dihydroxyltellurophenetol,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OH})_2$ .

wird ganz wie die Anisolverbindung erhalten und bildet wie diese ein amorphes weisses Pulver, das nicht ohne Zersetzung schmilzt und sowohl in Säuren wie in Alkalien löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Te 31.52, C 47.52, H 4.95,

Gef. » » 31.27, 31.40, » 47.41, 47.31, » 5.02, 5.17.

Durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus wasserfreiem Aether erhält man das Dibromtellurophenetol in rein gelben Krystallen, welche bei  $183^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 36.29, H 3.40, Br 30.24.

Gef. » » 36.10, » 3.46, » 30.22, 30.27.

Eine Dijodverbindung konnte nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. Das Nitrat,  $(C_7H_5O \cdot C_6H_5)_2Te(NO_3)_2$ , durch Verdunsten der Lösung des Hydroxydes in Salpetersäure und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet bei  $120^\circ$  schmelzende farblose Blättchen, die sich an der Luft leicht gelb färben.

Analyse: Ber. Procente: N 5.66.  
Gef. » » 5.54.

Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf die Naphtoläther konnten keine krystallisirten Körper erhalten werden.

#### Tellurtetrachlorid und Phenole.

Bringt man 1 Mol. Tellurtetrachlorid und 2 Mol. Phenol, beide in ätherischer Lösung; zusammen, so färbt sich die Mischung gelb, ohne dass jedoch eine Gasentwicklung erfolgt. Nachdem eine Zeit lang am Rückflusskühler erwärmt und der Aether verdunstet war, hinterblieb eine gelbe, krystallinische Masse, die sich bei der Analyse als ein Additionsproduct von Tellurtetrachlorid und Phenol, entsprechend der Formel  $TeCl_4, 2C_6H_5 \cdot OH$  erwies.

Analyse: Ber. Procente: C 31.48, H 2.62, Cl 31.01.  
Gef. » » 31.47, » 2.83, » 31.32, 31.05.

Die Verbindung bildet eine gelbe, krystallinische Masse, welche sich bei  $182-183^\circ$  ohne zu schmelzen bräunt und an der Luft ziemlich beständig ist. Sie ist in Wasser, Alkohol, wässrigem Alkali leicht, in Benzol, Petroläther u. s. w. nicht löslich.

Erhitzt man Phenol und Tellurtetrachlorid direct mit einander, so erfolgt zwar Entwicklung von Salzsäure, aber unter gleichzeitiger Abscheidung von freiem Tellur.

Durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Naphtole, liessen sich krystallinische Verbindungen nicht erhalten, dagegen führte die Einwirkung dieses Chlorids auf Resorcin zu einem wohlcharakterisirten Substitutionsproduct.

Man bringt 2 Mol. Resorcin und 1 Mol. des Chlorides in ätherischer Lösung zusammen, erhitzt eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wobei Salzsäure entweicht, und verdunstet den Aether im evacuirten Exsiccator. Es hinterbleibt alsdann ein gelber, krystallinischer Rückstand, der mit warmem Aether gewaschen und getrocknet wird. Die Analyse führte zu der Formel  $[C_6H_3(OH)_2]_2TeCl_2$ :

Analyse: Ber. Procente: C 34.61, H 2.40, Cl 16.86.  
Gef. » » 34.09, » 3.11, » 16.84, 16.30.

Das Dichlortelluroresorcin bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei  $188-189^\circ$  schmelzen, in Benzol und Aether (einmal abgetrennt) nicht, in wässrigem Alkali leicht löslich sind.

Versetzt man eine solche alkalische Lösung mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag.

der, nach dem Trocknen, bei der Analyse auf die Formel eines Dihydroxytelluroresorcins stimmende Zahlen gab:

Analyse: Ber. Procente: C 37.94, H 3.17.  
Gef. » » 37.82, » 3.28.

Durch Salzsäure lässt sich das Dichlortelluroresorcins zurückbilden.

#### Tellurtetrachlorid und Ketone.

Das Tellurtetrachlorid wirkt ebenso wie die entsprechende Selenverbindung auf Ketone ein, indem es damit wohlcharakterisirte Dichlortelluroverbindungen bildet. Mit gewöhnlichem Aceton gelang es jedoch nicht, ein solches Product zu erhalten.

#### Dichlortelluroacetophenon, $(C_6H_5.CO.CH_2)_2TeCl_2$ .

Giebt man zu zwei Mol. mit wasserfreiem Aether verdünnten Acetophenons ein Mol. Tellurtetrachlorid, so erfolgt eine langsam verlaufende Reaction, die durch vorsichtiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt wird. Beim Verdunsten des Aethers im Exsiccator hinterbleibt eine schwach grün gefärbte, krystallinische Masse, die auf Thonplatten getrocknet und mit Aether abgespült wird. Zuletzt wird der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 43.94, H 3.21, Cl 16.24.  
Gef. » » 43.69, » 3.47, » 16.42.

Das Dichlortelluroacetophenon bildet feine gelbweisse Nadeln, die bei 186—187° unter Dunkelfärbung schmelzen und unlöslich in Aether, Benzol und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, sowie in Aceton sind.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht tellurige Säure und Chloracetophenon. Dieser leicht an seinem Geruch erkennbare Körper zeigte mit Aether ausgeschüttelt den richtigen Schmp. 58—59°. Es war also der Tellurrest abgespalten und durch Chlor ersetzt worden.

Da dieses nun in den Methylrest eingetreten war, ist es wahrscheinlich, dass auch das Tellur dieselbe Stellung gehabt hat. Dementsprechend liess sich durch Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Bromacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_2Br$ , keine organische Tellurverbindung erhalten.

Ebenso wie das Acetophenon verhalten sich die ähnlich constituirten Ketone.

#### Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon, $(CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2)_2TeCl_2$ .

Das *p*-Anisylmethylketon wurde nach den Angaben von Gattermann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anisol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten und bildete weisse Krystalle, die bei 38—39° schmolzen. Zur Darstellung der Telluroverbindung ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1199.

setzt man die Lösung von 2 Mol. dieses Ketons in wasserfreiem Aether mit 1 Mol. Tellurtetrachlorid und überlässt das Ganze in mit Chlorcalciumrohr versehenen, verschlossenen Gefässen einige Tage sich selbst. Es scheiden sich dann nadelförmige Krystalle aus, welche bald die ganze Gefässwandung bedecken und mit Aether abgewaschen aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 43.63, H 3.63, Cl 14.14.

Gef. » » 43.39, » 3.73, » 14.21.

Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon bildet rein weisse, leichte Nadelchen, welche bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform und Aceton. Mit Wasser gekocht scheint die Verbindung in das Hydroxyderivat überzugehen, welches bei der Behandlung mit Salzsäure wieder Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon liefert.

Dichlortelluro-*p*-Tolylmethylketon,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{TeCl}_2$ .

Die Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung von *p*-Tolylmethylketon erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 46.65, H 3.87, Cl 15.11.

Gef. » » 46.72, » 3.94, » 15.24.

Sie bildet kleine weisse Nadeln, die bei 200° unter Grünfärbung schmelzen und verhält sich ganz analog dem Dichlortelluroacetophenon.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, den 16. October 1897.

#### 497. Carl Löloff: Ueber Antimonderivate des Anisols und Phenetols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock, mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Michaelis und Weitz<sup>1)</sup> haben früher durch Wechselwirkung von *p*-Bromanisol, Arsenrichlorid und Natrium das Trianisylarsin,  $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$ , erhalten, das sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es gelang ihnen auch, das entsprechende Stibin darzustellen, doch war die Menge desselben so gering, dass sie zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichte. Ich habe nun die Untersuchung dieses Stibins wieder aufgenommen und die besten Bedingungen zur Darstellung desselben festgestellt.

Man kann dasselbe nach zwei Methoden erhalten und zwar entweder nach der Reaction von Michaelis und Reese oder durch Einwirkung von Bromanisol auf Antimonnatrium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 48.

Nach der ersten Methode löst man 80.8 g frisch destillirtes Antimontrichlorid und 200 g *p*-Bromanisol in 800 g Benzol und fügt die dreifache Menge des erforderlichen, in feine Scheiben zerschnittenen Natriums hinzu. Es tritt dann nach etwa einer Stunde unter lebhafter Erwärmung eine energische Reaction ein, indem das Natrium sich schwärzt und allmählich zu einem Pulver zerfällt. Anfangs mässigt man diese Reaction durch Kühlung mit kaltem Wasser, später, nach etwa 2 Stunden, überlässt man das Ganze 24 Stunden sich selbst und zuletzt erhitzt man den Kolbeninhalt unter nochmaligem Zusatz von etwa 10—15 g Natrium eine Stunde lang zum Sieden. Alsdann wird filtrirt, der Rückstand mit Benzol ausgezogen, vom Filtrat das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt und das noch (in geringer Menge) vorhandene unveränderte Bromanisol durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Das im Kolben zurückbleibende Rohproduct wird nun in einem Gemisch von Benzol und Chloroform gelöst. Beim Verdunsten krystallisirt alsdann ein Theil des Stibins direct aus, ein anderer wird aus der Mutterlauge gewonnen. Zuletzt hinterbleibt eine harzige Masse, die noch ziemlich viel Stibin zurückhält, das sich aber nur schwer abscheiden lässt. Im Ganzen wurden aus 200 g *p*-Bromanisol 68 g des wiederholt umkrystallisirten, reinen Stibins erhalten.

Bei der Analyse wird die Kohlenstoffbestimmung am besten auf nassem Wege nach Messinger ausgeführt. Zur Antimonbestimmung wurde das Stibin mit Kalk im Sauerstoffstrom (nach Brügelmann) geglüht, das Antimon als Schwefelantimon gefällt und als  $Sb_2O_3$  gewogen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.19, H 4.77, Sb 27.14.  
Gef . . . 56.88, . 5.02, 5.06, . 26.81.

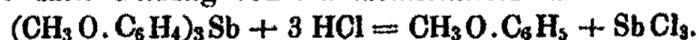
Man erhält das Trianisylstibin auch durch Erhitzen von Bromanisol mit Antimonnatrium. Um letzteres darzustellen wurden in einem zur Rothgluth erhitzten hessischen Tiegel 360 g in Stücke zerschlagenes Antimon hineingebracht und, sobald dasselbe geschmolzen ist, 40 g metallisches Natrium allmählich in kleinen Stücken hinzugefügt. Bei jedesmaligem Zugeben von Natrium erfolgt eine lebhafte Reaction unter Feuererscheinung, die immer erst abgewartet werden muss, bevor man weitere Mengen von Natrium zusetzt. Die etwas erkaltete Masse wird dann, nach dem Zerschlagen des Tiegels, noch warm gepulvert und gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

150 g dieser Legirung werden nun in einem Erlenmeyer-Kolben mit 100 g Bromanisol am Luftrückflusskühler eine Stunde lang auf  $217^{\circ}$  erhitzt (im Graphitbade) und dann nach 24 Stunden auf  $150$ — $160^{\circ}$ . Die so erhaltene, in der Kälte sehr fest werdende Masse wird, wenn sie etwa auf  $70^{\circ}$  erkaltet (also noch nicht fest geworden) ist,

mit einem Gemisch von Benzol und Chloroform extrahirt, die Lösung durch Absetzen und Filtriren von dem sehr fein vertheilten Antimonpulver getrennt und alsdann die Lösungsmittel abdestillirt. Durch Destillation im Wasserdampfstrom entfernt man das unangegriffene Bromanisol, löst den festen Rückstand in Chloroform, trocknet mit Chlorcalcium und lässt auf Zusatz von Benzol verdunsten. Man erhält so etwa 10 pCt. des reinen Stibins vom angewandten Bromanisol.

Nach dieser Methode kann man auch unter Anwendung von Brombenzol das Triphenylstibin erhalten, doch ist die Ausbeute nach der Reaction von Michaelis und Reese besser.

Das Trianisylstibin,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$ , krystallisirt in gut ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern, schmilzt bei  $180.5 - 181^\circ$  und löst sich sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Toluol. Auch in Alkohol, Aether, Essigester, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, unlöslich in Petroläther. Von verdünnter kalter und heisser, und ebenso von kalter concentrirter Salzsäure wird es nicht angegriffen, dagegen von heisser concentrirter Salzsäure unter Bildung von Antimontrichlorid und Anisol zersetzt:



Versetzt man eine Lösung des Stibins in Chloroform mit Alkohol und fügt dann eine alkoholische Quecksilberchloridlösung hinzu, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag der Quecksilberdoppelverbindung,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb} \cdot \text{HgCl}_2$ , die sich nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen als rein erwies.

Analyse: Ber. Procento: Hg 28.08, Cl 9.98.

Gef. » » 28.45, » 10.08.

Die Verbindung ist schwer löslich in Chloroform, unlöslich in fast allen anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen sintert sie bei  $235 - 240^\circ$  zusammen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter Braunfärbung bei  $285^\circ$ . Beim längeren Kochen der Verbindung mit Alkohol zersetzt sie sich unter Bildung des von Michaelis und Rabinerson<sup>1)</sup> früher erhaltenen *p*-Anisylquecksilberchlorids,  $\text{Hg} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , vom Schmp.  $239^\circ$ .

Trianisylstibindichlorid,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ .

Während man bei dem Triphenylstibin und dessen Homologen die Dichlorverbindungen leicht durch Einwirkung von Chlor auf die Stibine erhält, ist dies bei dem Trianisylstibin nicht möglich, da freies Chlor auch auf das gelöste Stibin, wie weiter unten gezeigt wird, viel weitgehender einwirkt. Am geeignetsten erwies sich zur Darstellung des Dichlorides die Einwirkung von Kupferchlorid, das dabei zu Kupferchlorür reducirt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2342.

Die Ausführung erfolgt in folgender Weise: Zu einer Lösung des Trianisylstibins in Chloroform wird zuerst Alkohol und alsdann so viel einer alkoholischen Kupferchloridlösung hinzugefügt, bis kein Niederschlag von Kupferchlorür mehr entsteht und die grüne Färbung der Flüssigkeit einen geringen Ueberschuss von Kupferchlorid anzeigt. Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und aus dem graugrünligen Rückstand mit wasserfreiem Benzol das Dichlorid ausgezogen, wobei das überschüssige Kupferchlorid zurückbleibt. Die Benzollösung wird auf dem Wasserbade verdampft, der öartige Rückstand in Chloroform gelöst und das Dichlorid mit Petroläther gefällt. Es scheidet sich so als weisses Krystallmehl aus, das sich bei der Analyse als rein erwies.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.88.

Gef. » » 13.67.

Das Trianisylstibinchlorid schmilzt bei  $116-117^{\circ}$  und ist in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Alkohol schwer und in Petroläther nicht löslich. Aus der Lösung in Benzol krystallisirt das Dichlorid in grossen prismatischen Krystallen, die jedoch beim Liegen an der Luft nach einiger Zeit verwittern. Es ergab sich, dass dieselben 1 Mol. Benzol als »Krystallbenzol« enthalten.

Analyse: Gewichtsverlust bei  $80-100^{\circ}$ , ber. auf 1 Mol.  $C_6H_6$ .

Procente: 13.23.

Gef. » » 13.10.

Die Verbindung  $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbCl_2 + C_6H_6$  schmilzt, schnell erhitzt, bei  $82-83^{\circ}$ , langsam erhitzt, bei  $116-117^{\circ}$ ; indem das Benzol entweicht.

#### Trianisylstibindibromid, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$ .

Das Bromid wird erhalten, indem man zu einer Lösung des Stibins in Chloroform eine ebensolche Bromlösung bis zur Färbung hinzusetzt, das Chloroform zum Theil verdunstet und alsdann einen Ueberschuss von Petroläther hinzufügt. Der weisse krystallinische Niederschlag wird aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 26.64.

Gef. » » 26.45.

Das Trianisylstibindibromid krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei  $123^{\circ}$  schmelzen, in Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Alkohol schwerer und in Petroläther nicht löslich sind. Aus Benzol krystallisirt das Bromid ebenso wie das Chlorid mit 1 Mol. Benzol in rhombischen Prismen, die bei  $81-82^{\circ}$  schmelzen und nicht so leicht verwittern wie die Krystalle des Chlorids.

Analyse: Ber. Gewichtsverb. Procente: 11.49, Br 23.60.

Gef. » » 11.33, » 23.58, 23.96.

**Trianisylstibindijodid,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbJ}_2$ .**

Das Jodid wird ebenfalls durch directe Vereinigung des Stibins mit Jod, jedoch nur bei Anwendung ganz reinen Materials und ganz trockner Lösungsmittel, erhalten. Man versetzt die Lösung des reinen Stibins in trockenem Chloroform mit einer ebensolchen Jodlösung unter Eiskühlung bis zur schwachen Färbung, worauf man vorsichtig wieder eine Stibin-Lösung bis zur Entfärbung hinzufügt. Alsdann lässt man nach Zusatz von absolutem Alkohol die Lösung verdunsten, wobei sich das Jodid in Blättchen ausscheidet.

Analyse: Ber. Procente: J 36.57.

Gef. » » 36.04.

Das Trianisylstibinjodid bildet gelbe monokline Blättchen, die bei  $116^\circ$  schmelzen und leicht in Aether, Benzol und Chloroform, nicht in Petroläther löslich sind. Gegen Wasser ist das Jodid beständig, von wässrigem Alkohol wird es dagegen unter Braunfärbung zersetzt.

**Trianisylstibindinitrat,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$ .**

Diese Verbindung wird durch Wechselwirkung des Bromides mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung erhalten. Die vom Bromsilber abfiltrirte, das Nitrat und überschüssiges Silbernitrat enthaltende Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten scheidet sich dann das Stibinnitrat in kleinen Schuppen aus. Zur Reinigung wird es in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt.

Analyse: Ber. Procente: N 4.96.

Gef. » » 5.37, 5.17.

Das Trianisylstibindinitrat bildet, wie angegeben erhalten, feine kurze Nadelchen, welche bei  $217^\circ$  unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie das Chlorid verhalten.

**Trianisylstibinoxyd,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbO}$ .**

Das Oxyd entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Halogenverbindungen. Man löst am besten das Bromid in wenig Chloroform, fügt absoluten Alkohol und dann so viel alkoholische Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Der Rückstand wird dann mit heissem Benzol ausgezogen, das Filtrat verdunstet und der ölige, erst allmählich krystallinisch erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 55.20, Sb 26.20.

Gef. » » 54.93, » 25.96.

Das Trianisylstibinoxyd bildet (aus Alkohol abgeschieden) krystallinische Krusten, schmilzt bei  $191^\circ$  und ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, gleichfalls löslich in Aether, weniger leicht

in Alkohol. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird das Oxyd in die entsprechende Halogenverbindung übergeführt, am besten indem man die alkoholische Lösung des Oxydes mit der Säure versetzt, etwas erwärmt und verdunsten lässt.

Ein Trianisylstibinsulfid liess sich nicht erhalten. Beim Erhitzen des Trianisylstibins mit Schwefel (in Benzol-Lösung) erfolgte keine Addition. Schwefelwasserstoff wirkte auf eine alkoholische Lösung des Bromides nicht ein, während Schwefelammonium das Bromid zu Trianisylstibin reducirte.

#### Dianisylstibinverbindungen.

Chlor wirkt auf das Trianisylstibin wie schon angegeben sehr energisch ein, sodass sowohl eine Chlorirung als auch eine Abspaltung von Anisyl stattfindet. Um die Bildung harziger Producte zu vermeiden, verfährt man am besten in folgender Weise:

In eine Lösung von 1 Theil Trianisylstibin in 15 Theilen Chloroform, welche mit Eis sorgfältig gekühlt und vor Feuchtigkeit geschützt ist, leitet man (wenn möglich unter Zutritt von Licht) sechs Stunden lang einen gleichmässig starken Chlorstrom. Beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur entweichen alsdann aus der gelb gefärbten Flüssigkeit unter Aufwallen die absorbirten Gase: Chlor und Chlorwasserstoff, welche durch Eintauchen des Kolbens in lauwarmes Wasser möglichst beseitigt werden. Die Flüssigkeit lässt man dann in einer Glasschale unter Abhaltung von Feuchtigkeit verdunsten und löst die zurückbleibende dickflüssige Masse in Benzol. Nach 24 Stunden haben sich reichlich Krystalle ausgeschieden, die abgesogen, auf einer Thonplatte getrocknet und aus einer Mischung von Chloroform und Benzol umkrystallisirt werden.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{14}H_{10}O_2SbCl_7$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 42.98.

Gef. » » 42.25, 42.51.

Zur Bestimmung des an Antimon gebundenen Chlors wurde die gewogene Menge der Substanz in wenig Aether gelöst, die Lösung zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit alkoholischer reiner Natronlauge versetzt und durch Erwärmen der Aether vertrieben. Dann wurde Wasser hinzugefügt und die klare Lösung mit verdünnter Salpetersäure übersättigt, wodurch ein weisser Niederschlag (von Dichloranisylstibinsäure) entstand. Das Filtrat wurde dann mit salpetersaurem Silber gefällt. Es ergab sich so, dass drei Atome Chlor an Antimon gebunden waren.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{10}O_2Cl_3)SbCl_3$ .

Procente: Cl (geb. an Sb) 18.42.

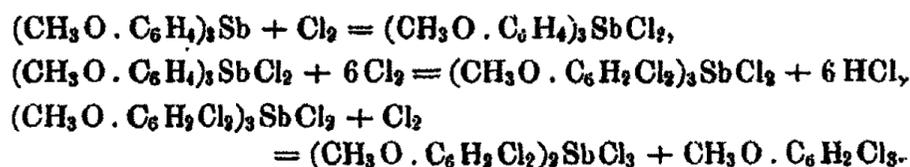
Gef. » » 18.72.

Obige Formel kann man auch schreiben  $(C_7H_5OCl_2)_2SbCl_3$ , wobei mit Rücksicht darauf, dass das Ausgangsproduct eine Anisylverbindung war, der Rest  $C_7H_5OCl_2$  zweifellos ein Dichloranisyl,  $CH_3O.C_6H_4Cl_2$ , darstellt. Es lag also in dem erhaltenen Körper ein

Dichloranisylstibintrichlorid,  $(CH_3O.C_6H_4Cl_2)_2SbCl_3$ ,

vor. Die Verbindung bildet farblose, bei  $184^\circ$  schmelzende Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Benzol und absolutem Alkohol schwerer, in Petroläther nicht löslich sind. Das Chlorid ist gegen heisse concentrirte Salzsäure beständig, wird aber von Wasser und wässrigem Alkohol in die unten beschriebene Säure übergeführt.

Die Bildung desselben erfolgt offenbar so, dass zuerst das Dichlorid entsteht, dieses chlorirt und dann ein Anisylrest abgespalten wird:



Um das abgespaltene gechlorte Anisol zu fassen, wurde die benzolische Mutterlauge, aus der sich das Stibinchlorid abgeschieden hatte, verdunstet und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen, welcher das Stibinchlorid ungelöst lässt. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb eine krystallinische Masse, welche, in Aether gelöst und mit verdünntem Alkohol gefällt, in Form langer weisser Nadeln erhalten wurde. Dieselbe ergab sich als ein

Trichloranisol,  $CH_3O.C_6H_4Cl_3$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 50.35.  
Gef.       »       » 50.11.

Das Trichloranisol schmolz bei  $60-61^\circ$  und zeigte die Eigenschaft, langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimiren. Es war danach offenbar mit dem Trichloranisol von der Stellung 1, 2, 4, 6 ( $CH_3$  in 1) identisch. Danach ist anzunehmen, dass auch in dem Dichloranisylstibintrichlorid die Substituenten eine entsprechende Stellung besitzen und somit, da  $Sb:CH_3O$  sich in Parastellung befinden, die beiden Chloratome die Stellung 2:6 haben.

Dichloranisylstibinsäure,  $(CH_3O.C_6H_4Cl_2)_2SbO.OH$ .

Man erhält diese Säure am besten im reinen Zustande, indem man das Chlorid in Aether löst, darauf absoluten, dann wässrigen Alkohol und zuletzt etwas Wasser hinzufügt. Der voluminöse weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet. Die

zusammengeballte feste Masse wird dann in der Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben.

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.15.  
Gef. » » 27.61.

Die Dichloranisylstibinsäure bildet ein weisses amorphes Pulver, das bei 228—229° unter Zersetzung schmilzt und ist als solche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie beim Erwärmen langsam als Natriumsalz gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder gefällt. In alkoholischer Salzsäure ist sie als Chlorid löslich.

#### Triphenetylstibin, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb$ .

Das Phenetylstibin lässt sich nach denselben Methoden erhalten, wie die entsprechende Anisylverbindung, doch ist dasselbe leichter in fast allen gebräuchlichen Mitteln löslich, als das Trianisylstibin, so dass die Isolirung der Phenetylverbindung schwieriger gelingt.

Zur Darstellung bringt man in derselben Weise, wie bei dem Trianisylstibin beschrieben, 200 g reines *p*-Bromphenetol und 37.2 g Antimontrichlorid in 800 g Benzol gelöst mit 91 g Natrium zusammen und fügt, nachdem die ziemlich heftig auftretende Reaction beendet, noch 15 g Natrium hinzu, mit dem eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt wird. Nachdem das Benzol vom Filtrat abdestillirt und das überflüssige Bromphenetol durch Wasserdampf entfernt ist, wird der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man lässt die alkoholische Lösung am besten in einem Erlenmeyer-Kolben möglichst langsam verdunsten, um harzartige Ausscheidungen zu verhindern. Die Ausbeute an krystallisirter Verbindung ist nur gering.

Analyse: Ber. Procente: C 59.68, H 5.59, Sb 24.78.  
Gef. » » 59.41, » 5.50, » 24.38.

Das Triphenetylstibin,  $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb$ , scheidet sich meist in warzenförmig geordneten Nadeln, seltener in einzelnen kleinen Prismen aus und schmilzt bei 82—83°. Es ist sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aether, sowie auch leicht in Alkohol und Petroläther löslich. Von heisser wässriger Salzsäure wird es in Phenetol und Antimontrichlorid zersetzt.

Die Quecksilberdoppelverbindung,  $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb \cdot HgCl_2$ , kann unter Anwendung des rohen Triphenetylstibins durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: Hg 26.82, Cl 9.42.  
Gef. » » 26.82, » 9.40.

Die Verbindung bildet ein weisses, krystallinisches, in fast allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei 205—210° erweicht und sich bei 225° unter Braunfärbung zersetzt.

Kocht man die Verbindung mit Alkohol, so krystallisirt aus dem Filtrat Phenetylquecksilberchlorid, das sich mit dem früher von Geissler<sup>1)</sup> erhaltenen identisch erwies (Schmp. 234°).

Das *p*-Triphenetylstibindichlorid,  $(C_2H_5O.C_6H_4)_3SbCl_2$ , wird ähnlich wie die Anisylverbindung durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Stibins mit Kupferchlorid erhalten und krystallisirt nur schwer, am besten aus einer stark abgekühlten alkoholischen Lösung.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.82.

Gef. » » 12.45.

Das Chlorid schmilzt bei 84° und ist nur in Petroläther schwer löslich.

Das *p*-Triphenetylstibindibromid,  $(C_2H_5O.C_6H_4)_3SbBr_2$ , wird durch Zusatz von petrolätherischem Brom zu einer Lösung des Stibins in Petroläther als zuerst ölarziger, bald erstarrender Niederschlag erhalten und kann aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform leicht umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: Br 24.89.

Gef. » » 24.71.

Das Bromid krystallisirt in feinen, zu einer asbestartigen Masse vereinigten Nadeln und schmilzt bei 110—111°. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Alkohol nicht in Petroläther.

Das *p*-Triphenetylstibinjodid,  $(C_2H_5O.C_6H_4)_3SbJ_2$ , wird ganz entsprechend der Anisylverbindung erhalten und bildet prismatische, bei 121—122° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: J 34.51.

Gef. » » 34.50.

Das *p*-Triphenetylstibinnitrat,  $(C_2H_5O.C_6H_4)_3Sb(NO_3)_2$ , aus dem Bromid durch Umsetzen mit Silbernitrat erhalten, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in krystallinischen Krusten aus und schmilzt bei 151—152°. Bei 170° zersetzt es sich unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.62.

Gef. » » 4.89.

Ein Triphenetylstibinoxyd liess sich nicht erhalten. Behandelt man eine alkoholische Lösung des Bromids mit alkoholischem Natron, wie dies bei dem Trianisylstibinoxyd beschrieben ist, so wird nur das Brom abgespalten, ohne dass dasselbe durch Sauerstoff ersetzt wird. Man erhält also Triphenetylstibin zurück.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Triphenetylstibin (in Chloroformlösung) erhält man auch hier ein krystallisirtes Product, das sich aber als nicht einheitlich, sondern als ein Gemenge ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 258.

schieden chlorirter Diphenylstibinchloride erwies. Es bestand im Wesentlichen aus der Dichlorverbindung  $(C_6H_5O.C_6H_4Cl)_2SbCl_2$ , der aber stets etwas Trichlorid beigemischt war. Durch Behandeln mit wässrigem Alkohol konnte eine Stibinsäure als weisses amorphes Pulver erhalten werden, das der Formel  $(C_6H_5O.C_6H_4Cl)_2SbO.OH$  entsprach.

Rostock, 24. October 1897.

498. Arnold Gillmeister: Ueber einige aromatische Wismuthverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Während das Verhalten von Chlor und Brom zu Wismuthtriphenyl genau festgestellt ist, war das Verhalten des Jods zu dieser Verbindung bisher nicht bekannt. Ich habe durch nachfolgende Versuche diese Lücke auszufüllen gesucht.

Diphenylwismuthjodid,  $(C_6H_5)_2BiJ$ .

Bringt man zu einer kalten Lösung von Wismuthtriphenyl in Aether eine verdünnte ätherische oder alkoholische Lösung von Jod, so fällt ein anfangs flockiger, röthlich gefärbter Niederschlag aus, der sich sehr bald als schweres, intensiv rothgefärbtes Pulver zu Boden setzt. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses Pulver aus Wismuthoxyjodid bestand, während die Bildung einer organischen jodhaltigen Wismuthverbindung nicht nachzuweisen war. Jod addirt sich also nicht zu dem Wismuthtriphenyl, sondern spaltet die Phenyle ab. Es wurde nun versucht, durch Umsetzung von Phenylwismuthchlorid mit Jodkalium ein Phenylwismuthjodid,  $(C_6H_5)_2BiJ$ , zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung des Dichlorids mit einer ebensolchen Lösung der berechneten Menge von Jodkalium versetzt, und die schwach gelb gefärbte, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit in Wasser gegossen. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser rasch ausgewaschen und im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Der nach Jodbenzol riechende Rückstand wurde in Essigester gelöst, vom ungelösten rothen Wismuthoxyjodid abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der schön gelb gefärbte Rückstand mit viel Petroläther extrahirt. Die Lösung hinterliess beim Verdunsten lange Nadeln von Wismuthtriphenyl; der gelbe nicht gelöste Theil liess sich leicht aus Benzol umkrystallisiren. Es wurden so schön citronengelbe Nadeln erhalten,

die bei 133° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmolzen und sich einer Jodbestimmung nach als Diphenylwismuthjodid,  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$ , erwiesen.

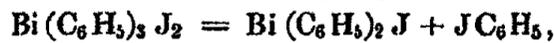
Analyse: Ber. Procente: J 25.97.  
Gef. » » 25.59.

Dieses Jodid löst sich nicht unverändert in Alkohol, sondern zerfällt mit demselben zum Theil stets in Benzol und Wismuthoxyjodid:

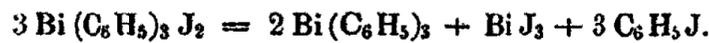


Das Gleiche findet beim Liegen der Verbindung an feuchter Luft statt. Aus trockenem Chloroform, Benzol und Essigester lässt sich das Jodid jedoch unverändert umkrystallisiren. Es reizt die Nasenschleimhäute sehr heftig.

Das Diphenylwismuthjodid entsteht wahrscheinlich durch Abspaltung von Jodbenzol aus dem Triphenylwismuthdijodid:

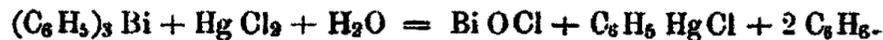


während ein anderer Theil der letzteren Verbindung Wismuthtriphenyl und Wismuthjodid bildet:



Das Wismuthtrijodid endlich bildet mit dem Alkohol Wismuthoxyjodid.

Ich erwähne hier noch, dass durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Wismuthtriphenyl in alkoholischer Lösung keine Doppelverbindung beider Körper (wie bei Phosphor-, Arsen- und Antimon-Triphenyl) entsteht, sondern Umsetzung unter Bildung von Wismuthoxychlorid und Quecksilbermonophenylchlorid erfolgt:



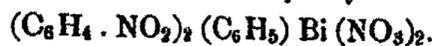
Dinitrotriphenylwismuthdinitrat,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$ .

Während sich Triphenylphosphin und Triphenylarsin durch Salpeterschwefelsäure leicht nitriren lassen, wird das Wismuthtriphenyl durch das genannte Säuregemisch völlig zerstört, indem Wismuthsalz und Dinitrobenzol und zwar die (bei 118° schmelzende) Orthoverbindung entstehen. Wahrscheinlich wird die zuerst gebildete Nitroverbindung durch Salpetersäure weiter zersetzt:



Dagegen gelang die Nitrirung des beständigen Triphenylwismuthdichlorids und noch besser des Nitrats. Trägt man das genannte Chlorid in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure ein, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung der Flüssigkeit bald vollständig auf. Man giesst nun in viel Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen weisslockigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser völlig aus und trocknet im Exsiccator. Das

Product bildete dann ein etwas bräunlich gefärbtes Pulver, das beim Erhitzen lebhaft verpuffte und einer Stickstoff- und Chlor-Bestimmung nach ein Gemisch von Dinitro- und Trinitro-Phenylwismuthchlorid darstellte. Alle Versuche, etwa durch Umkrystallisiren einen einheitlichen Körper aus diesem Gemisch zu isoliren, scheiterten an der leichten Zersetzbarkeit der Körper. Auch bei Anwendung von reiner (100-procentiger) Salpetersäure (ohne Zusatz von Schwefelsäure) gelang es nicht, eine einheitliche Nitroverbindung zu erhalten. Ich wandte daher statt des Triphenylwismuthdichlorids das entsprechende Nitrat an, das man leicht durch Umsetzung des Chlorids mit Silbernitrat nach der Vorschrift von Michaëlis und Marquardt<sup>1)</sup> erhält. 1g dieses Nitrats wurde dann in 10 g auf 0° abgekühlte 100-procentige Salpetersäure eingetragen, und die erhaltene helle Lösung nach halbstündiger Einwirkung in Wasser gegossen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag, der alles Wismuth enthielt, ergab 7.5 pCt. Stickstoff, während eine Mononitroverbindung 6.9, eine Dinitroverbindung 8.58 pCt. Stickstoff verlangt. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure (bis zu 10 Stunden) stieg der Stickstoffgehalt auf 9.58 pCt., zu viel für die Dinitro-, zu wenig für die Trinitro-Verbindung mit 10.02 pCt. Stickstoff. Durch Behandeln dieser Gemische mit Chloroform gelang eine Reinigung derselben. In der Wärme löste sich die rohe Nitroverbindung leicht in dem Chloroform, während sich beim Erkalten sehr rasch ein krystallinisches Pulver abschied. Dieses ergab sich als das reine Dinitrophenylwismuthdinitrat:



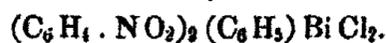
Analyse: Ber. Procente: N 8.58, Bi 31.80, C 38.10, H 1.99.  
 Gef. » » 8.90, 8.72, 8.71, » 32.07, » 32.73, » 2.20.

Die Ausbeute beträgt aus 10 g des Triphenylwismuthdinitrats 7.5 g Rohproduct und 3 g reines Dinitrotriphenylwismuthdinitrat. Bei der Nitrirung bilden sich offenbar auch andere Nitroderivate, doch lässt sich nur die Dinitroverbindung, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Chloroform, im reinen Zustande erhalten.

Das Dinitrotriphenylwismuthdinitrat bildet, aus Chloroform krystallisirt, flache, glänzende, schwach gelb gefärbte Prismen, die sich bei ca. 150° unter Feuererscheinung und schwacher Explosion zersetzen. Auch aus Eisessig lässt sich die Verbindung umkrystallisiren. In Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Mit Alkohol tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten des Geruches nach Nitrobenzol bemerkbar macht. Durch Schwefelammonium wird die Verbindung, in alkoholischem Ammoniak gelöst, unter Bildung von Schwefelwismuth völlig zersetzt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 330.

Versetzt man die Lösung der Nitroverbindung in Eisessig tropfenweise mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wird. Derselbe ergab sich als das dem Nitrat entsprechende Chlorid,



Analyse: Ber. Procente: Cl 11.84.

Gef. » » 11.59.

Das Dinitrotriphenylwismuthchlorid bildet feine weisse Nadeln, die bei 136° schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, ziemlich schwer in Eisessig, nicht in Petroläther. Auch hier trat bei Behandlung mit Schwefelammonium Zersetzung ein.

*o*-Wismuthtritoly,  $o\text{-(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3\text{Bi}$ .

Während das *p*-Wismuthtritoly schon von Michaelis und Marquardt<sup>1)</sup> erhalten worden ist, war die *o*-Verbindung bis jetzt nicht bekannt. Ich habe dieselbe, wenn auch mit geringer Ausbeute, entsprechend dem Wismuthtriphenyl durch Erhitzen von 100 g reinem (aus *o*-Toluidin erhaltenem) *o*-Bromtoluol mit 100 g Wismuthnatriumlegirung auf 180° im Oelbad erhalten und durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Bi 43.19, C 52.44, H 4.37.

Gef. » » 43.09, » 52.58, » 4.59.

Das *o*-Wismuthtritoly bildet farblose, sehr schön ausgebildete, rhomboëdrische Krystalle, die isomorph mit Kalkspath sind und bei 128.5° schmelzen. Dieselben sind anfangs glänzend und durchsichtig, werden aber beim längeren Liegen oberflächlich matt und porzellanartig, ohne dass sonst eine chemische Veränderung bemerkbar wäre. Das *o*-Wismuthtritoly löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther und Alkohol. Gegen kalte conc. Salzsäure ist es beständig, beim gelinden Erwärmen tritt jedoch Zersetzung unter Abscheidung von Toluol ein.

Das Dichlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{BiCl}_2$ , wird leicht durch Zuleiten von Chlor zu einer Lösung des Bismuthins in Chloroform erhalten und krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in weissen, rhombischen Krystallen, die bei 160° schmelzen und in Petroläther und kaltem Alkohol nahezu unlöslich sind, dagegen von warmem Benzol sowie Chloroform und Essigester leicht gelöst werden.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.87.

Gef. » » 12.68.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 251, 331.

Das Dibromid,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3BiBr_2$ , scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des Bismuthins in Petroläther aus und wird aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 24.98.

Gef. » » 24.52.

Das Bromid bildet gelbe Nadeln, die bei  $125^\circ$  schmelzen und sich beim Liegen an der Luft allmählich verändern.

Das Nitrat,  $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3Bi(NO_3)_2$ , aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat (jede Anwendung von Wärme ist zu vermeiden) erhalten, krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in rhombischen Krystallen, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpuffen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.62.

Gef. » » 4.79.

*p*-Wismuthtrixyl,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_3Bi$ .

Das Monobromparaxylol reagirt in sehr glatter Weise mit Wismuthnatrium, sodass dieses Bismuthin in guter Ausbeute erhalten wird.

Analyse: Ber. Procente: C 55.12, H 5.16, Bi 39.71.

Gef. » » 55.11, » 5.31, » 39.83.

Das *p*-Wismuthtrixyl bildet schneeweiße, verfilzte Nadeln, die bei  $194.5^\circ$  schmelzen und von conc. Salzsäure erst beim Erwärmen in Xylol und Wismuthchlorid zersetzt werden, während die entsprechende *m*-Verbindung schon in der Kälte zersetzt wird.

Die Halogenverbindungen des *p*-Wismuthtrixyls werden unter Anwendung einer Chloroformlösung erhalten. Das Dichlorid bildet feine weiße Nadeln, die bei  $167.5^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.96.

Gef. » » 11.86.

Das Dibromid bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei  $130^\circ$ . Beim Erwärmen einer Lösung dieser Verbindungen in Benzol oder Chloroform mit Alkohol scheidet sich allmählich unlösliches Wismuthoxychlorid resp. Bromid ab.

*p*-Wismuthtricumyl,  $(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3Bi$ .

Während sich meinen Versuchen zufolge unter Anwendung von Brompseudocumol und Bromesitylen entsprechende Wismuthverbindungen nicht erhalten lassen, reagirt *p*-Bromcumol,  $C_6H_4 \begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ C_3H_7 \end{matrix}$ , ziemlich glatt mit der Wismuthnatriumlegirung. Das Isopropylbenzol wurde nach der Methode von C. Radziewanowski<sup>1)</sup> dargestellt und so in guter Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1135.

Das unter Anwendung von 100 g Bromcumol und 100 g Wismuthnatrium dargestellte Wismuthtricumyl bildet glänzende rhomboëdrische Tafeln, die bei 159° schmelzen und leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, sowie in Petroläther und Alkohol sind. Mit concentrirter Salzsäure tritt schon in der Kälte Zersetzung ein, desgleichen mit verdünnter Salzsäure beim Kochen, indem Cumol abgeschieden wird.

Analyse: Ber. Procente: Bi 36.76.  
Gef. » » 36.58.

Die Halogenderivate lassen sich aus dem Product in bekannter Weise erhalten und lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht. Sie krystallisiren in quadratischen Tafeln. Das Chlorid schmilzt bei 208°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 11.16.  
Gef. » » 10.97.

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 150°.

Analyse: Ber. Procente: Br 22.08.  
Gef. » » 21.76.

*p*-Wismuthtrianisyl,  $p\text{-(CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$ .

Um festzustellen, ob sich das Wismuth auch in sauerstoffhaltige Derivate des Benzols einführen liesse, habe ich Wismuthnatrium auf *p*-Bromanisyl und *p*-Bromphenetol einwirken lassen und so in der That die entsprechenden Bismuthine, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten.

Die Darstellung der Anisylverbindung wird wie gewöhnlich ausgeführt, indem man 200 g *p*-Bromanisyl mit dem gleichen Gewichte Wismuthnatrium im Oelbad auf 180° erhitzt, die erhaltene Krystallmasse mit siedendheissem Benzol wiederholt auszieht und das Filtrat mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis keine Oeltröpfchen mehr übergehen. Der braungefärbte krystallinische Rückstand wird in Benzol gelöst, die Lösung getrocknet und dann verdampft. Trägt man nun die so erhaltene, blättrig-krystallinische Masse in kleinen Portionen in viel kaltes Benzol ein, so beobachtet man, dass sich ein schweres weisses Pulver rasch zu Boden setzt. Dasselbe wird gesammelt, mehrmals mit kaltem Benzol und kaltem Chloroform ausgewaschen, schliesslich in heissem Chloroform gelöst und diese Lösung verdunstet. Die erhaltenen Krystalle des Bismuthins werden noch mehrmals in derselben Weise umkrystallisirt. Ein Kriterium der Reinheit ist das Verhalten des Wismuthanisyls gegen concentrirte Salpetersäure: das reine Bismuthin löst sich in dieser mit hellgelber, das unreine mit violetter Farbe.

Analyse: Ber. Procente: C 47.64, H 3.97, Bi 39.26.  
Gef. » » 47.53, » 4.33, » 39.25.

Das Wismuthtrianisyl bildet glänzende, würfelförmige Krystalle, die bei 190° schmelzen und in heissem Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in den kalten Lösungsmitteln, sowie in Alkohol und Petroläther wenig löslich sind. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure oder Erwärmen mit der verdünnten Säure tritt sofort der Geruch nach Anisol auf.

Neben diesem Bismuthin bildet sich bei der Darstellung desselben eine nicht unbedeutende Menge von *p*-Dianisyl,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3 \end{matrix}$ , indem das Natrium allein auf das Bromanisol einwirkt. Zur Isolirung desselben wird die Benzol-Lösung, aus der sich beim Eintragen des Rohproductes das Bismuthin abgeschieden hatte, concentrirt und die abgeschiedenen, braun gefärbten Blättchen durch Abpressen auf Thonplatten und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Da sich dieselben noch als wismuthhaltig erwiesen, so wurde die ganze Menge zur Zerstörung des anhängenden Bismuthins mit concentrirter Salzsäure erwärmt, dann mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und aus warmem Benzol umkrystallisirt. Es wurden so glänzende farblose Blättchen erhalten, die bei 172° schmelzen und leicht sublimirten.

Die Analyse zeigte, dass ein reines Dianisyl,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2$ , vorlag:

Analyse: Ber. Procente: C 78.50, H 6.54.  
Gef. » » 78.74, » 6.88.

Das *p*-Dianisyl löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwer in Aether, nicht in Petroläther. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhält man ein bei 269° schmelzendes Diphenol,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH} \end{matrix}$ , das sich mit dem von Schmidt und Schultz<sup>1)</sup> aus Benzidin erhaltenen *p*-Diphenol als identisch erwies. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, färbt sich das *p*-Dianisyl dunkelblau.

Durch Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform zu einer eben solchen Lösung des Wismuthtrianisyls erhält man ein schwach gelb gefärbtes Oel, das auf Thontellern alsbald krystallinisch erstarrt und aus Chloroform umkrystallisirt wird. Es erwies sich als das normale Dibromid,  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiBr}_2$ .

Analyse: Ber. Procente: Br 23.22.  
Gef. » » 23.30.

Das Trianisylwismuthdibromid bildet gelbe nadelförmige Krystalle, die bei 103° schmelzen und sich leicht in Chloroform und in Benzol lösen. Es ergab sich als sehr beständig, indem es sich beim

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 207, 334.

Liegen an der Luft nicht veränderte und sich selbst beim Kochen der alkoholischen Lösung nicht zersetzte. Durch Schwefelammonium wird es zu Wismuthtrianisyl reducirt.

Chlorgas wirkt dagegen auf eine Lösung des Wismuthtrianisyls in Chloroform weiter verändernd ein. Man erhält eine gelbliche klare Flüssigkeit, die beim Abdunsten des Chloroforms röthliche Krystalle hinterlässt, welche, auf Thonplatten gebracht, fast farblos werden. Die Analyse ergab, dass ein gechlortes Wismuthanisylchlorid,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl})_3\text{BiCl}_2$  vorlag:

Analyse:	Ber. Procente:	C	35.82,	H	2.50,	Bi	29.56.
	Gef.	»	» 35.61,	»	2.84,	»	29.50.
	Ber.	»	Cl	25.23.			
	Gef.	»	»	25.11,	25.15.		

Das Chlorid schmilzt bei  $133^\circ$  und löst sich leicht in Chloroform und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt es sich sofort unter Abspaltung von Wismuthoxychlorid.

*p*-Wismuthtriphenetyl,  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$ .

Die Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die Anisylverbindung, jedoch bei Weitem schwieriger und mit noch geringerer Ausbeute, erhalten. Sie bildet farblose monokline Prismen, die bei  $73^\circ$  schmelzen und durch concentrirte Salzsäure sofort, durch verdünnte beim Erwärmen unter Abscheidung von Phenetol gespalten werden.

Analyse:	Ber. Procente:	C	50.43,	H	5.64,	Bi	36.38.
	Gef.	»	» 50.19,	»	5.90,	»	36.40.

Halogenderivate dieses Bismuthins liessen sich nicht mehr erhalten.

Rostock, October 1897.

#### 499. Joh. Pinnow und E. Koch: Ueber Amidoazimidobenzol.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nietzki und Prinz<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass bei Einwirkung salpetriger Säure auf Amidoazimidobenzol die Amidogruppe eines Moleküls diazotirt wird und der Diazokörper alsdann in *o*-Stellung zur Amidogruppe in ein zweites Molekül eingreift. Wenn nun, wie v. Pechmann<sup>2)</sup> hervorhebt, Diazobenzol und salpetrige Säure ausserordentlich analog reagiren, so müsste in das Dimethylamidoazimidobenzol salpetrige Säure in *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe die Nitrosogruppe einführen; man könnte dann das Dimethylamidoazimido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2958. <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 3175.

benzol als Combination von Dimethylanilin und Triazol ansehen und mit dem Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin vergleichen, wonach der Eingriff in  $\alpha$ -Stellung zu erwarten war. Für das Diazimidobenzol würde hieraus eine dem Phenanthren ähnliche Constitution eher folgen, als die an das Anthracen erinnernde, von Nietzki vorgeschlagene Formel, welcher der Imidogruppe im Triazolring eine dirigirende Wirkung für den Eingriff des Diazochlorids zuschreibt.

Der Versuch hat unsere Auffassung nicht bestätigt. Salpetrige Säure und Dimethylamidomethylazimidobenzol reagiren unter Bildung eines Nitrokörpers. Die genannte Substanz ist also nicht dem Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin, sondern den  $p$ -substituirtten, tertiären Anilinen zu vergleichen, welche salpetrige Säure in  $o$ -Stellung zur Dimethylamido-gruppe nitriert. Dass die Alkylierung der Imidogruppe nicht für diesen Verlauf der Reaction verantwortlich gemacht werden kann, ergibt die Farbstoffbildung aus Amidomethylazimidobenzol, wie aus dem dimethylirten Körper und Diazobenzolsulfosäure.

Ausgegangen wurde vom  $\alpha$ -Dinitro-dimethylanilin, bezüglich dessen Darstellung<sup>1)</sup> nachgetragen werden mag, dass durch Impfen der Nitrierungsflüssigkeiten mit Dinitrodimethylanilin wesentlich leichter ein reines Product erzielt wird. Ein Versuch, die recht beträchtlichen Quantitäten Salpetersäure und Schwefelsäure für eine neue Nitrierung zu verwerthen, lieferte, was Ausbeute und Reinheit des Präparates betrifft, ein ungünstiges Resultat. Da aus der Nitrierungsmutterlauge nach dem Verdünnen und Ausäthern ein rothes Oel, wahrscheinlich  $o$ -Nitrodimethylanilin, in erheblicher Menge mit Soda sich abscheiden lässt, so wurde versucht, durch Verwendung stärkerer Salpetersäure auch dieses in den Dinitrokörper überzuführen. Bei Anwendung von 7 g Dimethylanilin, 70 ccm Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 3 Vol. Wasser), Auffüllen auf 100 ccm und Zugabe von 150 ccm Salpetersäure von 35 pCt. (statt von 30 pCt.) bei 6.6° begann die Reaction, als die Temperatur auf 11° gestiegen, was an dem Wechsel der Temperatur innerhalb bestimmter Zeiten erkannt wurde: Ausbeute an trockenem Rohproduct 8.05 g. Eine Verbesserung der Methode war also auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Für die Darstellung des Nitroamidomethylanilins werden 100 g Dinitromethylanilin mit 1 Liter Alkohol angerieben und nach Zugabe von  $\frac{1}{2}$  Liter Ammoniak von 0.91 specifischem Gewicht wird unter öfterem Umschwenken ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die gelben Theilchen völlig verschwunden sind. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt, gewaschen und zur Entfernung des Isomeren und des Schwefels die Base in ihr Chlorhydrat übergeführt. Das Nitro-methylazimido-benzol ist im Laufe dieser Unter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1053.

suchung von Zinke und Helmert<sup>1)</sup> dargestellt worden. Den Schmelzpunkt fanden wir bei sämtlichen Versuchen zu 163° (wie auch die folgenden Schmelzpunkte, uncorr.); (Zinke und Helmert 161°). Zur Darstellung wurden 30 g Nitroamidomethylanilin in verdünnter Salpetersäure (70 g Säure von 1.4 spezifischem Gewicht und ca. 1½ Liter Wasser) gelöst, durch eingeworfene Eisstücke die Lösung abgekühlt und mit 13 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitromethylazimidobenzol wird aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform, Eisessig, Alkoholen, mässig in den kalten Solventien und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser; löst sich auch in starker Salzsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus — ein Zeichen seiner schwach basischen Natur. Ausbeute 83.3 g aus 100 g.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6N_4O_2$ .

Procente: C 47.19, H 3.37, N 31.46.

Gef. » » 47.29, » 3.53, » 31.28.

#### Amido-methylazimido-benzol.

45 g Nitro-methylazimido-benzol wurden mit 80 g Zinn und 190 ccm roher Salzsäure reducirt. Beim Eindampfen der vom Zinn befreiten Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff schied sich das Chlorhydrat des Amidomethylazimidobenzols in weissen, 1—2 cm langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Aus der concentrirten, heissen Lösung desselben wurde die Base mit concentrirter Sodalösung gefällt und vor dem Absaugen die Lösung stark abgekühlt und agitirt, da die Base zur Bildung übersättigter Lösungen neigt. Durch Ausschütteln mit warmem Benzol oder Ueberführen in das schwerlösliche Sulfat können noch weitere, erhebliche Mengen aus dem Filtrat gewonnen werden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4$ .

Procente: C 56.76, H 5.41, N 37.83.

Gef. » » 56.50, » 5.56, » 37.72.

Das Amido-methylazimido-benzol krystallisirt (wenn mit Thierkohle gekocht wurde) in weissen, glänzenden Schuppen aus Alkohol oder Benzol vom Schmp. 180°, die sich leicht in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser, mässig in den kalten Solventien, nicht in Aether und Ligroin lösen. Ausbeute 60 pCt. des Nitrokörpers.

Das Chlorhydrat — Schmp. 249° — ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem mässig löslich und kann ohne Salzsäureverlust nur aus stark angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 91.

Gleich dem Amido-azimidobenzol-chlorhydrat Nietzki's giebt es bei 100° Salzsäure ab und muss zur Analyse im Exsiccator getrocknet werden.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_4, 2HCl$ .

Procente:  $HCl$  33.03.

Gef. » » 32.88.

Das Sulfat, haarfeine Nadeln, schmilzt bei 292°.

Analyse: Ber. für  $2C_7H_9N_4, H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  24.62.

Gef. » » 24.42.

Das Pikrat bildet citronengelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 237°.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N_4, C_6H_3N_3O_7$

Procente: C 41.88, H 2.92.

Gef. » » 41.29, » 2.92.

#### Acetylamido-methylazimido-benzol

wird durch 10-stündiges Kochen von 2.5 g Base und 8 g Eisessig, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus ziemlich viel Wasser gewonnen: Kurze, atlasglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, leichter in Alkohol; Schmp. 237°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_4O$ .

Procente: N 29.50.

Gef. » » 29.67.

#### Benzoylamido-methylazimido-benzol

wurde aus der Base (1 g) und Benzoylchlorid (1 g) in benzolischer Lösung (250 ccm) unter Zugabe von Natriumcarbonat (1 g) dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt: Stark glänzende Blättchen vom Schmp. 228.5°, die sich sehr leicht in heissem Aceton, Alkohol, Chloroform, Essigester, schwer in den kalten Solventien, fast nicht in Benzol und Aether lösen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_4O$ .

Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.82.

#### Methylazimido-phenyl-harnstoff.

1 g Chlorhydrat wird mit 1 g Kaliumcyanat in 15 ccm Wasser allmählich erhitzt und die ausgeschiedene Masse nach dem Abpressen und Waschen in ziemlich viel Alkohol gelöst, aus welchem nach längerem, gutem Abkühlen der Harnstoff in glänzenden Krystallen sich abschied: Unlöslich in Wasser und Benzol, in heissem Alkohol mässig, in kaltem schwer löslich; war bei 300° noch nicht geschmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_5O$ .

Procente: N 36.65.

Gef. » » 36.49.

#### Methylazimido-carbanilid.

1 g Amido-methylazimido-benzol und 1.25 g Phenylecyanat wurden in Acetonlösung zusammengegeben; der alsbald krystallinisch ausgeschiedene Harnstoff wurde mit Aceton, dann mit Aether gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt: Prismen, die noch nicht bei  $305^\circ$  schmelzen, in heissen Alkoholen leicht, in kalten Alkoholen, heissem Benzol, Essigester und Wasser mässig, in Aether, Chloroform und Ligroin nicht löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_5O$ .

Procente: N 26.22.

Gef. » » 26.21.

#### Methylazimido-sulfocarbanilid.

In alkoholischer Lösung (20 cem) vereinigt sich Amido-methylazimido-benzol (1 g) mit Phenylsenföl (1 g) zu einem Thiobarnstoff, der mit Aether gewaschen und aus Alkohol, in welchem er sich erst bei längerem Kochen löste, umkrystallisirt wurde: Schuppenförmige Krystalle vom Schmp.  $227-228^\circ$ , unlöslich in Aether und Wasser, schwer in kaltem Alkohol, mässig in heissem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{13}N_5S$ .

Procente: N 24.73, S 11.31.

Gef. » » 24.43, » 11.21.

#### Methylierung des Amido-methylazimido-benzols.

20 g Amido-methylazimido-benzol-bromhydrat (Schmp.  $237^\circ$ ) wurden mit 22 g Methylalkohol 16 Stunden auf  $130-135^\circ$  erhitzt, welche Temperatur erst in 3—4 Stunden zu erreichen gesucht wurde. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, nach dem Aufnehmen in wenig Wasser mit Ammoniak die Base gefällt, abgesaugt und das Filtrat zur Gewinnung des Restes der Base mit Alkohol eingeengt; der Körper wird aus Amylalkohol umkrystallisirt, dann in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt: Hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $262^\circ$ , die in kalten Alkoholen mässig, in heissen, wie in Wasser, leicht löslich, in den übrigen organischen Solventien schwer bzw. unlöslich sind. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 80 pCt. des angewandten Bromhydrats. Mit Platinchlorid wird ein Doppelsalz in derben, gelbbraunen Prismen erhalten. Scheidet man durch Bleiacetat und Alkohol das Brom als Bromblei ab, — es wird die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen —, fällt den Rest des Blei's durch Schwefelwasserstoff und dampft endlich mit Salzsäure

ein, so wird das entsprechende Chlormethylat gewonnen (es möchte sich diese Methode, Brom durch Chlor zu ersetzen, vor der Verwendung feuchten Chlorsilbers empfehlen), das mit Quecksilberchlorid ein in atlasglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz vom Schmp.  $205^{\circ}$  bildet, welches mit Wasser dissociirt, aus Salzsäure aber, in der es heiss ziemlich leicht, kalt mässig löslich ist, umkrystallisirt werden kann.

Laut Analyse war die Amidogruppe methylirt und ein Brommethyl addirt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}N_4Br$ .

Procente: C 44.28, H 5.54, N 20.66, Br 29.52.

Gef. » » 44.70, » 3.84, » 20.90, 20.91, » 29.49.

In alkoholischer Lösung wurde ein Pikrat erhalten, das, nach dem Waschen mit Aether aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe, stark glänzende Nadeln vom Schmp.  $169-170^{\circ}$  bildete; das Bromatom war durch den Rest der Pikrinsäure ersetzt worden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{15}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 45.82, H 4.06, N 23.39.

Gef. » » 45.96, » 4.37, » 23.78.

#### Dimethylamido-methylazimido-benzol.

20 g Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat werden mit 40 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht 9—10 Stunden auf  $180-185^{\circ}$  im Einschlussrohr erhitzt<sup>1)</sup>. Der schmierige übelriechende Rohrinhalt wurde 3—4 Mal mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand so oft mit ungenügenden Mengen Ligroin ausgekocht, als noch krystallisirbare Producte in Lösung gingen. Durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin wurde das Methylazimidodimethylanilin in langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $80-81^{\circ}$  erhalten, die oft sternförmig gruppirt sind. Dieselben sind in sämmtlichen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Ligroin, mit prächtig veilchenblauer Fluorescenz leicht löslich. Selbst in verschlossenen Gefässen ist der Körper nicht unbegrenzt haltbar; er färbt sich — bei Luftzutritt oft in wenigen Stunden — grün. Aus den in Ligroin nicht oder nur schwer eingehenden, schmierigen Massen lässt sich durch Lösen in wenig Salzsäure und fractionirtes Fällen mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz gewinnen; dasselbe wird unter Verwerfung der ersten, völlig theerigen Fraction aus Methylalkohol mit wenig Salz-

<sup>1)</sup> Diese Methode, durch Erhitzen mit Ammon unter Druck aus ihren Halogenalkyladditionsproducten tertiäre Aniline, die sich durch Erhitzen mit Kali oder trockne Destillation nicht mit Vortheil gewinnen lassen, wie auch Dialkylamidophenole und tetraalkylirte aromatische Diamine darzustellen, ist an einer Reihe von Substanzen mit bestem Erfolge erprobt worden; die darauf bezügliche Mittheilung wird demnächst erscheinen. P.

säure umkrystallisirt, indem man zur Reinigung der zunächst erhaltenen Fällungen mehr Salzsäure zusetzt, als bei Behandlung der späteren Anschüsse. Aus diesem Doppelsalze wurde eine weitere erhebliche Menge Base vom Schmp.  $90^{\circ}$  isolirt. Da aber ein Vergleich der Basen wie der Doppelsalze, deren Identität unzweifelhaft darthat, so ist  $90^{\circ}$  als der richtige Schmelzpunkt anzusehen, und folgt ferner, dass das Doppelsalz geeigneter zur Reinigung der Base ist, als Fractioniren aus Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_4$ .

Procente: C 61.86, H 6.82, N 31.82.

Gef. » » 61.00, » 6.57, » 31.74.

Das Quecksilberdoppelsalz, zugespitzte Prismen, schmilzt unter Gelbfärbung bei  $174-175^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_4 \cdot HCl, HgCl_2$ .

Procente: N 11.53, Hg 41.19.

Gef. » » 11.63, » 41.37.

Mit Zinnchlorür giebt die Base ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei  $180-181^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_4, 2C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 39.75, H 2.84.

Gef. » » 39.85, » 2.91.

#### Methylazimido-nitro-dimethylanilin.

1.06 g Methyl-azimido-dimethylanilin werden in 3.8 ccm off. Salzsäure und 6.2 ccm Wasser gelöst, unter starker Kühlung und häufigem Schütteln innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 1.3 g Natriumnitrit (in 2.5 ccm Wasser) versetzt; nach wieder  $\frac{1}{4}$  Stunde wird abgesaugt, gewaschen, abgepresst. Sollte die Masse trotz aller Vorsicht schmierig ausfallen, z. B. wenn das Methyl-azimido-dimethylanilin nicht genügend rein war, so muss zunächst in wenig Aceton gelöst und mit viel Aether gefällt werden; der Aetherrückstand wird, um geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden Körpers zu entfernen, in nicht zu wenig Chloroform gelöst, mit lauwarmem Ligroin versetzt und die sofort filtrirte Lösung bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Körper schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, bei  $141^{\circ}$ , ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, heissem Benzol und Alkoholen. mässig in den letzten kalten Solventien und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin. Er bildet orange-rothe Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. In Rücksicht auf die geringe Ausbeute — aus 5.06 g Base wurden z. B. nur 1.05 g gewonnen — wurde auch seine Löslichkeit in Wasser und verdünnter Salzsäure geprüft: 0.05 g brauchten 12.5 ccm siedendes Wasser zur Lösung, beim Erkalten schied sich der grösste Theil wieder aus, löste sich

jedoch auf Zusatz von 3 cem off. Salzsäure. Laut Analyse war eine Nitrogruppe eingetreten.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}N_5O_2$ .

Procente: C 48.87, H 4.98, N 33.18.

Gef. » » 49.09, » 4.66, » 33.67.

Damit stimmt auch die Indifferenz der Verbindung gegen Formaldehyd überein<sup>1)</sup>, wie der Umstand, dass bei Verwendung nur eines Moleküls salpetriger Säure auf ein Molekül Methyl-azimido-dimethylanilin von diesem erhebliche Mengen isolirt und durch das Quecksilberdoppelsalz charakterisirt werden konnten. Kalilauge, selbst verdünnte, spaltet Dimethylamin ab, und aus der Lösung schlägt Essigsäure einen in hellgelben Nadeln krystallisirenden Körper nieder. Hierin unterscheidet sich der Körper vom *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin und gleicht dem  $\alpha$ -Dinitro-dimethylanilin (Schmp. 86—87°).

Die oben erwähnten, hellbraunen Krystalle geben die Liebermann'sche Nitrosoreaction, schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zuhilfenahme von Thierkohle, bei 191°, lösen sich in starker Salzsäure und fallen beim Verdünnen mit Wasser wieder aus; Natronlauge löst nicht, noch vermehrt sie die Fällung; zur Analyse reichte die Substanz (vermuthlich Methylazimido-nitro-phenylmethyl-nitrosamin) nicht aus<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1314.

<sup>2)</sup> Gelegentlich einer früheren Untersuchung hatte der Eine von uns (P.) in Gemeinschaft mit E. Müller (diese Berichte 28, 155) aus Amidodiphenylpyrodiazolin durch salpetrige Säure, neben dem Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl, Nitrirung bewirkt. Da nun der eben erwähnte Körper in seinem Verhalten vielfach einem Säureamid entspricht, sollte durch Einwirkung salpetriger Säure auf aromatische alkylierte Säureanilide versucht werden, Anhaltspunkte über die Stellung der Nitrogruppe im Nitrodiphenylpyrodiazolinol zu gewinnen. Doch gab Methylbenzanilid beim Nitriren n 40 pCt. Salpetersäure mit salpetriger Säure das von Hess (diese Berichte 18, 686) auf anderem Wege erhaltene Methylbenznitranilid vom Schmp. 110—111°, in welchem die Nitrogruppe in *p*-Stellung in den Anilinrest getreten ist, da 67 proc. Schwefelsäure die Verbindung in Benzoësäure und *p*-Nitromethylanilin (Schmp. 151°) spaltet. (Ber. für  $C_{14}H_{13}N_2O_3$  Proc. N 10.94, gef. 11.75.) Die Stellung der Nitrogruppe hat Hess nicht angegeben. Ebenso verhält sich Methylbenzsulfanilid.

Zur Nitrirung von *p*-substituirten Phenolen scheint sich salpetrige Säure nicht in gleicher Weise zu eignen, wie zu der von Dialkylanilinen. Zwar wird *p*-Oxybenzaldehyd in *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd vom Schmp. 143.5—144.5° (ber. für  $C_7H_5NO_4$  Proc. N 8.38, gef. 9.08), *p*-Nitrophenol in  $\alpha$ -Dinitrophenol vom Schmp. 113.5—114.5° übergeführt (ber. für  $C_6H_4N_2O_5$  Proc. N 15.22, gef. 15.58), aber die Ausbeuten übertreffen nicht die auf anderem Wege erhaltenen.

**Zinkdoppelchlorid des Methylazimido-amido-  
dimethylanilins.**

1.05 g Methylazimido-nitro-dimethylanilin werden mit Zinkstaub (1.4 g) und verdünnter Essigsäure (3 ccm Eisessig, 1.3 ccm Wasser) anfangs bei 50° reducirt, zum Schlusse wurde etwa eine Minute gekocht; zum Filtrate wurden 2 ccm Zinnchlorürlösung (5 g Zinnchlorür in 5 ccm Salzsäure von 12.5 pCt.) gegeben. Alsbald scheiden sich zu Warzen vereinigte Nadeln aus (1.05 g), die aus Alkohol, der mit  $\frac{1}{10}$  Vol. off. Salzsäure versetzt war, umkrystallisirt wurden: 0.72 g; Schmp. 276°. Das Salz war zinnfrei, aber ein Chlorzinkdoppelsalz; doch empfiehlt sich der Zinnchlorürzusatz, um das Salz vor Oxydation zu schützen.

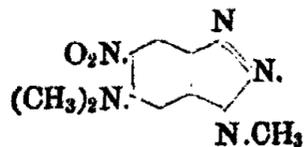
Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_5 \cdot HCl, ZnCl_2$ .

Procente: C 29.71, H 3.85, N 19.26, Cl 29.29, Zn 17.88.

Gef. » » 29.98, » 4.32, » 19.27, » 28.37, » 18.07.

Mit Eisenchlorid wird die Phenazinreaction erhalten, woraus die *o*-Stellung der beiden Amidogruppen folgt. Der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung lässt sich die Base mit Essigester, nicht mit Aether entziehen. Das Quecksilberdoppelsalz zersetzt sich alsbald unter Oxydation der Base.

Hat nach diesen Versuchen salpetrige Säure die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Dimethylamidogruppe eingeführt, so möchte dem Körper, in Anlehnung an die Nietzki'sche Auffassung, nachstehende Formel zukommen:



Der Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidogruppe durch Methyl hat auf das Verhalten des Körpers im Vergleich zu dem Nietzki'schen Amido-azimido-benzol keinen Einfluss. Denn sowohl das Dimethylamido-methylazimidobenzol gab mit Diazobenzolsulfosäure einen Farbstoff wie auch das Amido-methylazimido-benzol. Das Calciumsalz der letzteren Farbsäure krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_{26}H_{27}N_{17}S_2O_6Ca$ .

Procente: S 9.11, Ca 5.66.

Gef. » » 8.68, » 5.29.

**Trimethyl-methylazimido-phenyliumchlorid.**

Die oft mangelhafte, vor allem stark variirende Ausbeute an dem oben beschriebenen Brommethylat veranlasste uns, nach Nebenproducten zu suchen, und, als diese Versuche anfangs Schwierigkeiten

boten, zu ermitteln, wie sich bei einer Monomethylierung die Verhältnisse gestalten würden.

Zunächst liess sich aus den Mutterlaugen des Brommethyلاتes nach Ersatz des Broms durch Chlor ein Quecksilberdoppelsalz fällen, das aber nur aus concentrirter Salzsäure krystallisirte: Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, Schmp. 195°. Mit Wasser dissociirte es unter Gelbfärbung, denn während an Aether das Salz keine freie Säure abgab, konnte solche in der wässrigen Lösung mit Congo-papier nachgewiesen werden. Nach Abscheiden des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung zur Syrup-consistenz liess sich mit Ammoniak auch, unter Zuhilfenahme einer Kältemischung, kein Niederschlag erhalten, wogegen der dem bekannten Brommethylat entsprechende chlorhaltige Körper unter den gleichen Bedingungen ausfiel, wenn auch nicht so leicht wie jenes.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_3Cl \cdot HCl, HgCl_2$ .

Procente: C 22.47, H 3.00.

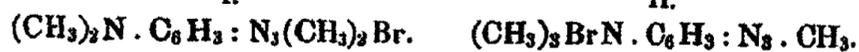
Gef. » » 22.46, 22.54, 22.5, » 3.12, 3.19, 3.25.

Procente: N 10.49, Cl 26.59, Hg 37.45.

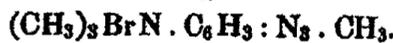
Gef. » » 10.57, » 26.39, » 37.33.

Nach Krystallform und Schmelzpunkt der Doppelsalze und Verhalten der Salze selber zu Ammoniak scheinen zwei Isomere bei der Methylierung zu entstehen, denen folgende Formeln zukommen:

I.



II.



Körper II müsste die Nichtausfällbarkeit durch Alkali mit dem Trimethylphenyliumchlorid gemeinsam haben, was auf das in der Mutterlauge verbliebene Product zutrifft, welches als Methylazimido-trimethyl-phenyliumbromid zu bezeichnen wäre. Höchst wahrscheinlich ist dieser Körper von dem isomeren Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat nicht völlig getrennt worden.

Da bei der Schwerlöslichkeit des Amido-methylazimido-benzol-bromhydrates zur Erzielung einer gleichmässigen Reaction für die Monomethylierung ein Wasserzusatz nöthig schien, wurde durch Versuche mit *p*-Toluidinchlorhydrat festgestellt, dass ein solcher die Ausbeute nicht beeinträchtigt. Es gaben 10 g *p*-Toluidinchlorhydrat mit 2.8 g Methylalkohol ohne Wasserzusatz, mit 1.4 und mit 4.2 ccm Wasser 8 Stunden auf 180° erhitzt 5.5 bzw. 4.8 bzw. 4.88 g *p*-Tolylmethylnitrosamin bei der weiteren Behandlung. Weil ferner das Bromhydrat noch leichter, als das Chlorhydrat Säure abspaltet, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wurden 5 g Salz von vorher bestimmtem Säuregehalt (38.6 pCt. HBr) mit 0.8 g Methylalkohol und 1.5 g Wasser 4½ Stunden auf 138 — 145° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in 5 ccm off. Salzsäure und 100 ccm Wasser gelöst, unter Kühlung mit 1.5 g Natriumnitrit versetzt

und so oft mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in denselben überging (15-mal). Der einmal aus Methylalkohol umkrystallisirte Aetherrückstand betrug nur 0.14 g. Nach dreimaligen Krystallisiren schmolz der Körper bei 150.5—151.5° unter Zersetzung, war leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, heissen Alkoholen und Benzol, mässig in den letzten kalten Solventien, Aether, heissem Wasser und Ligroin. Er bildet feine, hellgelbbraune Nadeln oder Prismen, die in starker Salzsäure, nicht in gleicher Weise in angesäuertem Wasser, löslich sind und durch Ammoniak niedergeschlagen werden, ist also schwach basischer Natur; er giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und stellt jedenfalls das erwartete Methylazimido-phenyl-methyl-nitrosamin vor.

In Anbetracht der geringen Ausbeute an Nitrosamin scheint die Methylierung mit der Addition von Brommethyl an die Methylazimido-gruppe zu beginnen, was mit den obigen Ausführungen, nach denen das Hauptproduct Dimethylamido-methylazimido-benzol-brommethylat ist, übereinstimmt.

500. Joh. Pinnow und E. Koch: Ueber Derivate  
des *p*-Amido-dimethylanilins.

[Aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> war angegeben, dass *p*-Formylamidodimethylanilin, mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhitzt, unter Abspaltung der Formylgruppe Pentamethyl- bzw. Trimethyl-Phenylendiaminjodid liefert. Versuche mit dem Acetylderivat haben nun gezeigt, dass die Acetylgruppe von Jodmethyl nicht verdrängt wird.

*p*-Acetylamido-dimethylanilin (10 g) wurde in benzolischer Lösung (100 g) mit Jodmethyl (8.5 g) 10 Stunden im Wasserbade in einer Selterflasche erwärmt. Das ausgeschiedene Additionsproduct krystallisirte aus Methylalkohol in kurzen, derben Prismen vom Schmp. 226°; dieselben lösen sich leicht in Wasser und heissem Methylalkohol, mässig in kaltem Methyl- und heissem Aethyl-Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{17}N_2OJ$ .

Procente: C 41.25, H 5.32, N 8.75, J 39.70.

Gef. » » 41.09, » 5.71, » 8.67, » 40.09.

Auch in alkoholischer Lösung wird die Acetyl-Gruppe nicht abgespalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 603.

Ersetzt man in der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Weise das Jod durch Chlor und dampft mit Salzsäure ein, so resultirt Trimethyl-*p*-amidophenylumchlorid-chlorhydrat,  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ , das, aus seiner methylalkoholischen Lösung mit Aether gefällt, glänzende, fächerförmig gruppirte Krystalle vom Schmp.  $219^\circ$  bildet. Seine Löslichkeit nimmt von Wasser über Methylalkohol zu Aethylalkohol ab, — in Aether und Benzol ist der Körper unlöslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_2$ .

Procente: C 48.43, H 7.17, N 12.55, Cl 31.84.

Gef. » » 48.68, » 7.24, » 12.66, » 31.41.

Der Körper hat zur Darstellung wasserlöslicher Azofarben Verwendung gefunden<sup>1)</sup>.

#### 50'. M. Dennstedt: Nachträgliche Bemerkung zur vereinfachten Elementaranalyse.

[Aus dem chemischen Staats-Laboratorium Hamburg.]

(Eingegangen am 26. November.)

Ueber die von mir in diesen Berichten<sup>2)</sup> veröffentlichte Methode der gleichzeitigen Bestimmung der Halogene und des Schwefels neben Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen sind mir mehrfach Anfragen zugegangen, wodurch es wohl bedingt sei, dass die Halogenbestimmungen häufig um mehr, als ein Procent zu hoch ausfallen, und ob und wie diesem Uebelstande vielleicht abgeholfen werden könne.

Da auch in dem im Juni d. J. gelegentlich der Hauptversammlung der Deutschen Chemiker gehaltenen und in der Zeitschrift für angewandte Chemie<sup>3)</sup> veröffentlichten ausführlichen Vortrage dieser Punkt nicht genügend berücksichtigt worden ist, so möchte ich die Frage hier kurz erörtern, um die Fachgenossen nicht etwa nach einem einzigen Versuche von der so einfachen und handlichen Methode abzuschrecken.

Die Bestimmung der Halogene fällt thatsächlich bei stickstoffhaltigen Substanzen stets zu hoch aus, und zwar beruht der Fehler darauf, dass schwach erhitztes Silber das bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Platinmohr gebildete Stickstoffdioxyd als salpetersaures oder salpétrigsaures Silber theilweise zurückhält. Während der Verbrennung dürfen die Silberschiffchen nicht bis zur Zersetzung

<sup>1)</sup> D. R.-P. 87584.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1590.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 462.

dieser Salze erhitzt werden, weil das Halogensilber schmilzt und die Silberschiffchen beim Erkalten am Glasrohr anbacken.

Man vermeidet den Fehler jedoch in sehr einfacher Weise dadurch, dass man die Silberschiffchen, ehe man sie nach der Verbrennung in die Wäggläschen zurückbringt, vorsichtig mit der Pincette fasst und in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen des Halogensilbers erhitzt; man beobachtet dabei stets die charakteristische gelblichgrüne Färbung der Bunsenflamme, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs hervorgerufen wird.

Auch bei der Verbrennung nicht stickstoffhaltiger Substanzen, namentlich wenn Brom vorhanden ist, zeigen die Silberschiffchen manchmal eine grauschwarze Färbung und die Halogenbestimmung fällt dann auch meist um einige Zehntel zu hoch aus; auch hier kann durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme der Fehler vermieden werden.

Ich erhitze daher in allen Fällen die Silberschiffchen noch einmal in der geschilderten Weise nach der Verbrennung und kontrolliere nach der ersten Wägung, ob durch wiederholtes Erhitzen noch Gewichtabnahme eintritt; die Halogenbestimmung entfallen dann immer genügend genau aus.

#### 502. W. Scharvin: Ueber die Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons.

(Eingegangen am 1. December.)

Die nachfolgenden Versuche stellen eine Ergänzung und Fortsetzung der Untersuchung<sup>1)</sup> vor, bei deren Ausführung ich das Glück gehabt habe, ein Mitarbeiter von Victor Meyer zu sein; ein Glück, welches mir so plötzlich und unerwartet nur zu theurer Erinnerung geworden ist.

##### Configuration der Hexahydrobenzophenonoxime.

Die beiden, in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Oxime, welche nach ihrem Schmelzpunkt<sup>2)</sup>, ihrer Löslichkeit und Krystallform sehr verschieden sind, unterscheiden sich nicht weniger in Bezug auf die Beckmann'sche Umlagerung.

Das hochschmelzende  $\alpha$ -Oxim, in absolutem Aether gelöst, reagiert mit Phosphorpentachlorid sehr langsam und giebt dabei ein Chlorid,

<sup>1)</sup> Victor Meyer und W. Scharvin, diese Berichte 80, 1940.

<sup>2)</sup> Für das  $\alpha$ -Oxim ist in jener Abhandlung in Folge eines Druckfehlers der Schmp. zu 158° statt 155° angegeben.

welches durch Wasser nur allmählich zerlegt wird; schliesslich erhält man jedoch einen festen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und schon nach einmaligem Umkrystallisiren sehr scharf bei 147° schmilzt.

Das niedrigschmelzende  $\beta$ -Oxim reagirt bei denselben Bedingungen momentan unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure und Erwärmung der Flüssigkeit; das hier entstehende Chlorid wird auch durch Wasser momentan zerlegt und giebt ein beim Stehen erstarrendes Oel, welches, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, schöne weisse Nadeln vom Schmp. 130—131° bildet.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO$ .

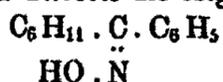
Procente: N 6.89.

Gef. » » 6.83.

Der Schmelzpunkt des Umlagerungsproductes des  $\alpha$ -Oxims sowie sein Aussehen liessen in demselben das schon früher von Baeyer beschriebene Benzoylhexamethylenamin vermuthen, welches von diesem Forscher aus Hexamethylenamin mit Hülfe der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt wurde<sup>1)</sup>. Zur völligen Identificirung wurde eine Verseifung ausgeführt, welche nicht ohne Schwierigkeit gelang.

Weder langes Kochen mit Alkali oder mit verdünnter Salzsäure, noch fünfständiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100°, führten zum Ziele, indem nur eine theilweise Verharzung eintrat. Am wirksamsten erwies sich concentrirte Schwefelsäure: nach fünfständigem Erhitzen auf 100° waren kleine Mengen von Benzoësäure nachzuweisen, und der nach dem Verdampfen des ätherischen Extractes der alkalischen Lösung bleibende Rückstand, der hauptsächlich die unveränderte Substanz enthielt, zeigte intensiven Coniingeruch, der nach Baeyer für Hexamethylenamin charakteristisch ist.

Diesen Rückstand kochte ich dann 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup>, wobei ich, neben etwas Harz, Benzoësäure und einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 104° erhielt, der sich mit Baeyer's Acetylhexamethylenamin identisch erwies<sup>3)</sup>. Nach diesen Versuchen kann man es für bewiesen erachten, dass das Umlagerungsproduct des hochschmelzenden (155°)  $\alpha$ -Oxims Benzhexahydroanilid ist und dass also das Oxim selbst im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie die folgende Configuration besitzt:

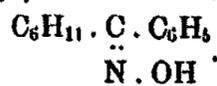


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 104.

<sup>2)</sup> Vgl. Cohen. Dieser Forscher hat nämlich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Benzanilid in Acetanilid verwandelt. Journ. Chem. Soc. 59, 71.

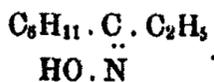
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 104.

Das Umlagerungsproduct des zweiten Oxims ist noch nicht beschrieben worden. Seine Verseifung durch concentrirte Schwefelsäure hat keine Schwierigkeit geboten. Es ist zu bemerken, dass schon bei der Zerlegung des Chlorids durch Wasser Anilin und Hexahydrobenzoësäure gebildet werden, welche im Filtrat vom Anilid nachgewiesen werden können. Der dargestellte Körper ist demnach Hexahydrobenzanilid,  $C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , und die Configuration des niedrigschmelzenden ( $111^\circ$ )  $\beta$ -Oxims ist die folgende:



Nach diesen Ergebnissen schien es mir von Interesse zu sein, ein Keton in Bezug auf Oximbildung zu untersuchen, welches neben einem hydroaromatischen ein aliphatisches Radical enthielt. Für ein solches Keton könnte das Vorhandensein von zwei isomeren Oximen als möglich erscheinen, da das Keton den beiderseits aliphatischen Ketonen ähnlich sein muss, für jene aber nach Hantzsch<sup>1)</sup> die Existenz zweier isomerer Oxime sehr wahrscheinlich ist. Ich habe deshalb das noch unbekannte Hexahydropropiofenon,  $C_6H_5H_6 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , dargestellt und in Bezug auf Oximirung untersucht.

Es bildet nur ein Oxim, welches bei der Beckmann'schen Umlagerung ein Product liefert, dessen Configuration im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie durch folgende Formel auszudrücken ist:



Die Hydroxylgruppe befindet sich also in der Nähe vom hydroaromatischen Kern. Das Keton schliesst sich in Bezug auf die vorliegende Frage den aliphatisch-aromatischen Ketonen an, und das Hexahydrophenyl fungirt dem Phenyl ähnlich.

#### Hexahydropropiofenon

wurde durch Einwirkung von Hexahydrobenzoylchlorid auf Zinkäthyl dargestellt. Die beste Ausbeute wurde bei Anwendung von 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Chlorid erhalten. Es stellt eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei  $195^\circ$  siedet. Mit Natriumbisulfit vereinigt es sich nicht.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O$ .

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. „ „ 76.83, „ 11.58.

Dieses Keton, in der üblichen Weise in der Kälte oximirt, giebt ein zuerst als Oel sich abscheidendes Oxim. Nach einigem Stehen in der Kälte wird dasselbe jedoch fest. Ich habe mich bemüht, nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4018.

verschiedenen Methoden in diesem Körper zwei Isomere aufzufinden, aber ohne Erfolg.

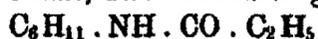
Hexahydropropioiphenonoxim,  
aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt gut ausgebildete, durchsichtige Tafeln vor, welche bei 72–73° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO$ .

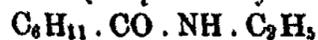
Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.26.

Die Beckmann'sche Umlagerung konnte, je nach der Constitution des gefundenen Oxims, zwei Products geben: entweder



Propionylhexamethylenamin (Propiohexahydroanilid) oder



Hexahydrobenzoyläthylamin. Ich erhielt einen Körper, welcher aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirte und den Schmp. 88° zeigte.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO$ .

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.10.

Bei der Umlagerung wurde er theilweise verseift, und der Geruch nach Propionsäure war bemerkbar. Es lag demnach in dem Umlagerungsproduct mit grosser Wahrscheinlichkeit das Propionyl-derivat des Hexamethylenamins vor. Um dies sicher zu erweisen, kochte ich den Körper mit Essigsäureanhydrid, wobei ich, wie zu erwarten, das bekannte und bereits oben erwähnte Acetylhexamethylenamin erhielt. Dem Oxim kommt demnach die oben angeführte Configuration zu.

Heidelberg. Laboratorium von Dr. Dittrich.

#### 503. J. E. Gerock: Zur Frage der Fehling'schen Lösung.

(Eingegangen am 24. November.)

Diese Zeitschrift enthält (S. 2431 des gegenwärtigen Jahrgangs) einen Aufsatz: M. G. Jovitschitsch: Ueber die Fehling'sche Lösung, auf den ich einige Bemerkungen machen möchte, vornehmlich aus dem Grunde, weil es als unstatthaft erscheint, den Werth einer solchen chemischen Reaction, welche einem wichtigen Untersuchungsmittel zu Grunde liegt, auch nur scheinbar erschüttern oder verdächtigen zu lassen.

Die als Ausgangspunkt mitgetheilte Beobachtung von Prof. Siegfried, die im Grunde darauf hinausgeht zu behaupten, dass normale, frische, aus reinen Bestandtheilen dargestellte Feh-

ling'sche Lösung durch gelöste Sulfate, Chloride und Nitrate von Alkalimetall eine Autoreduction erfahre, ist so sonderbar, dass man sich fragen darf, was dieselbe eigentlich zu bedeuten hat. Seit den Jahren, wo die Fehling'sche Lösung zu Untersuchungszwecken sowohl in rein chemischer als auch in physiologisch-chemischer Hinsicht in Gebrauch steht, müsste jedenfalls eine so elementare Erscheinung schon constatirt worden sein, wenn nur im Entferntesten die Möglichkeit dazu vorhanden wäre. Ich weiss auch nicht, was man mit dem experimentellen Belege des Verfassers machen soll. So unwahrscheinlich, so unmöglich die Sache von vornherein aussieht, habe ich doch unter möglichster Einhaltung seiner sehr wenig kritischen Angaben die Prüfung ausgeführt; ich brauche kaum hinzuzufügen: unter absolut negativem Erfolge, sodass nicht anders anzunehmen ist, als dass hier ein vorläufig unerklärbares Versehen oder wie man das nennen will, vorliegt.

Betrachtet man die Frage von der theoretischen Seite, so ergeben sich einige Gesichtspunkte, die ich in Kürze darlegen möchte, hauptsächlich weil dieselben in naher Verbindung mit einer Untersuchungsreihe stehen, über die ich später zu berichten gedenke. Es sind seit der Veröffentlichung von Fehling's Zuckerbestimmungsverfahren im Jahre 1848 eine Anzahl von Abarten der betreffenden Lösung angegeben worden, welche sich von einander dadurch unterscheiden, dass die Weinsäure durch andere hydroxylirte Körper ersetzt wird, so z. B. Glycerin, Mannit (Schmiedeberg), Koblenensäure (Ost), u. s. w. Besieht man die Sache näher, so constatirt sich Folgendes: das zweiwerthige Kupfer besitzt die Eigenschaft (die auch noch anderen Metallen zukommt), mit Leichtigkeit für Wasserstoff in Hydroxylgruppen einzutreten, die einer bestimmten constitutionellen Bedingung entsprechen, auf die ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen werde. Bei Gegenwart von Alkali entstehen Verbindungen, die folgendem Schema entsprechen:  $R \cdot O \cdot CuOM'$ , wo R ein beliebiger Molekularcomplex (vorbehaltlich der oben angekündigten Condition) und M' ein Alkalimetall ist. Im Falle von Erdalkalimetall verändert sich das Schema in:  $(R \cdot O \cdot CuO)_2 M''$ .

Nun lassen sich zwei Fälle unterscheiden, je nach der Oxydationsfähigkeit des Complexes R. In einem Falle eignet sich derselbe unter Mitwirkung des freien Alkalis und des zweiwerthigen Kupferatoms eine entsprechende Menge von Sauerstoff an, sei es schon in der Kälte (Glycose etc.), oder erst beim Erwärmen (Milchzucker etc.). Das Kupfer geht dabei in die einwerthige Modification über, die nicht fähig ist, in gleicher Weise gebunden zu bleiben und dann als Hydroxyd, resp. Hydroxydul ausfällt. Im anderen Falle tritt keine Oxydation ein und die Lösung ist dann auch wärmebeständig. Diese Körper sind befähigt, Fehling'sche Lösungen zu bilden.

Bringt man dann eine solche mit einem Körper der ersten Kategorie zusammen, so tritt Reduction ein, ebenso wenn gewisse andere oxydationsfähige Substanzen, z. B. Phenylhydrazin, zugesetzt werden.

Es lassen sich demnach eine ganze Reihe von Fehling'schen Lösungen herstellen, und man hat es dann bis zu einem gewissen Grade hinsichtlich der Wahl des hydroxylierten Körpers sowie des Alkalimetalls in der Hand, sich verschiedenen Bedingungen anzupassen. So habe ich in einem Falle, wo ich die Anwesenheit von Schwefelsäure und von einwerthigem Alkalimetall umgehen wollte, eine Art Fehling'scher Lösung angewendet, die als hydroxylierten Bestandtheil Salicylsäure und als Alkali Baryum enthält <sup>1)</sup>.

Ich will hier nur andeuten, dass andere Schwermetalle, z. B. Eisen, ähnliche Verhältnisse bieten. Bringt man eine Lösung von Ferrisulfat mit Seignettesalzlösung zusammen, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Natronlauge dunkler wird und bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt, beim Erwärmen aber Eisenhydroxyd ausscheidet. Auch im Falle der Salicylsäure sind analoge Erscheinungen zu beobachten.

Strassburg-Neudorf, den 22. November 1897.

504. Johannes Thiele und Wilhelm Osborne:  
Ueber Derivate des Prozans.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. November.)

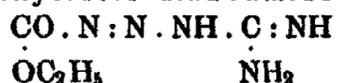
Die im letzten Hefte der Berichte enthaltene Mittheilung von Hantzsch über Additionsproducte von Benzolsulfinsäure an Diazokörper veranlasst uns, einige Resultate einer abgeschlossenen und demnächst an anderem Orte ausführlich zu veröffentlichenden Arbeit über Diazoamidverbindungen der Fettreihe schon hier mitzutheilen.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat entsteht, neben viel Amidotetrazol, ein Körper von der Constitution eines Diazoguanidincyanids,  $N:C:N:N.NH.C \begin{matrix} \swarrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ , welcher in Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in gelblichen Nadelchen krystallisirt,

<sup>1)</sup> Zu einer Lösung von Kupfersulfat wird ein Ueberschuss von Baryum-salicylat gegeben, das grüne Filtrat wird auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser blau. Diese Flüssigkeit verhält sich der Kupfernatriumweinsäurelösung durchaus analog.

die sich über 200° unter Bräunung total zersetzen. Diese Verbindung, welche die Gruppe .NH.N:N. enthält, und somit der erste Repräsentant der rein aliphatischen Diazoamidoverbindungen ist, lässt sich nun leicht in eine Reihe anderer Diazoamidoverbindungen umwandeln, indem die Cyangruppe schrittweise nach den üblichen Methoden in  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  u. s. w. übergeführt wird.

So erhält man durch Einwirkung von Säuren auf das Diazo-guanidincyanid eine Verbindung,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , welche als Formamid-diazoamido-formamidin, zu bezeichnen wäre, und mit 1 Mol. Krystallwasser in schön gelben Nadeln krystallisiert, die bei 140° verpuffen und ein farbloses, bei 141° verpuffendes Chlorhydrat bilden. Ebenso ist über den Imidoäther das Cyanid leicht in das Ameisensäureäthylester-diazoamido-formamidin,



überföhrbar. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162°. Beim Behandeln mit Bisulfit in der Kälte addiren beide Diazoamidoverbindungen schweflige Säure, und man erhielt schöne weisse Krystalle zweier schwer löslicher Sulfosäuren. Da dieselben von Oxydationsmitteln nicht angegriffen werden, so muss der Sulfonsäurerest sich an dem mittleren Stickstoffatom befinden, und es kommen denselben die Constitutionsformeln  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH}$   $\text{SO}_3\text{H}$   $\text{NH}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$   $\text{NH}_2$

zu. Diese Sulfosäuren sind zwar ihrer Bildungsweise nach als Derivate des hypothetischen Prozans  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  aufzufassen, aber es gelingt nicht, wie man erwarten sollte, diesen neuen Stickstoffwasserstoff daraus abzuspalten. Alkalien spalten sofort schweflige Säure ab, unter Rückbildung der ursprünglichen Diazoamidoverbindungen, Säuren spalten zwar allen Schwefel als Schwefelsäure ab, sodass wenigstens Prozanabkömmlinge einfacherer Art zu erwarten wären, aber dabei tritt immer Gasentwicklung ein, indem die Kette  $\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}$  in sehr complicirter Weise zerfällt.

Durch sehr vorsichtige Reduction lässt sich schliesslich das Formamiddiazoamidoformamidin in eine äusserst zersetzliche Verbindung umwandeln, die nicht isolirbar ist, da ihre Lösung schon wenige Grade über 0° unter Gasentwicklung zerfällt, die aber durch Oxydation sich glatt wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln lässt. Es liegt daher wohl Nichts anderes als der Körper  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  vor, der auch durch Spaltung der einen Sulfosäure entstehen sollte. Es wird dies auch dadurch wahrscheinlich gemacht,

dass die Zersetzung des Reductionsproductes ganz ebenso verläuft, wie die der Sulfosäure. Es scheint daher, als ob die Kette  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  im Gegensatz zu dem so beständigen Hydrazin überhaupt nicht darzustellen sein wird. Wir gedenken unsere Versuche im Einverständnis mit Hrn. Prof. Hantzsch auch auf das Diazoamidobenzol auszudehnen.

505. S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 1. December.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Elliott<sup>1)</sup> habe ich vor einer Reihe von Jahren über eine bei dieser Reaction entstehende Verbindung berichtet, welche Anfangs als Carbophenylhydrazin,



angesehen wurde, die sich jedoch bei näherem Studium als ein ringförmiges Gebilde von der Formel:



erwies, das ich mit dem Namen Diphenyltetrazin belegte. Eine analoge Constitution besitzen die aus dem *o*- und *p*-Tolylhydrazin in derselben Weise sich bildenden Körper<sup>2)</sup>. Die Bezeichnung »Tetrazine« wählte ich für diese Klasse von Substanzen, weil dieselben zu jener Zeit die einzigen Basen waren, die sich von einem aus 4 Stickstoff- und 2 Kohlenstoff-Atomen bestehenden Ringe ableiten. Diese Benennung musste eine Aenderung erfahren, seitdem Pinner Abkömmlinge des um zwei Wasserstoff-Atome ärmeren Typus aufgefunden hatte, welche durch Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther entstehen. Die aus den Hydrazinen unter dem Einflusse von Chloroform und alkoholischem Kali von mir dargestellten Verbindungen mussten daher als dihydrirte Tetrazine betrachtet werden<sup>3)</sup>.

Wie aus meinen Mittheilungen über diese Basen hervorgeht, erhält man bei jener Reaction neben denselben die Formylderivate der Hydrazine. Diese Thatsache führte zu der Annahme, dass letztere als primäre Producte der Einwirkung von Chloroform und Alkali auf die Hydrazine zu betrachten seien und dass dieselben sich alsdann unter Verlust von Wasser zu den heterocyclischen Verbindungen

<sup>1)</sup> Ruhemann und Elliott, Journ. Chem. Soc. 53, 850.

<sup>2)</sup> Ruhemann, ebenda 55, 242; 57, 50.

<sup>3)</sup> cf. Pinner, diese Berichte 27, 987.

condensirten. In der That lässt sich, wie Pellizzari<sup>1)</sup> und Bamberger<sup>2)</sup> kürzlich gezeigt haben, das Formylphenylhydrazin durch Erhitzen in das Dihydrodiphenyltetrazin überführen. Der erstere Forscher empfiehlt für dasselbe die Benennung Diphenyltetrazolin, welche auch Bamberger gebraucht und die auch mir zweckentsprechend erscheint.

Zu diesen Angaben sehe ich mich genöthigt in Folge einer in dem letzten Hefte dieses Journals erschienenen Notiz von Brunner und Leins<sup>3)</sup>. Dieselben haben die Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Phenylhydrazin wiederholt, ohne dass es ihnen gelang, die dabei entstehende Verbindung zu erhalten. Der Umstand, dass sie dieselbe als Carbophenylhydrazin bezeichnen, führt zu dem Schlusse, dass ihnen meine weiteren, über diesen Gegenstand in der englischen Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten nicht bekannt sind. Aus denselben würden sie ersehen haben, dass die auf dem angegebenen Wege gewonnenen Körper, besonders das Diphenyltetrazolin, zu einer eingehenderen Untersuchung gedient haben.

Da ich das Studium der Tetrazoline nicht fortzusetzen beabsichtige, möchte ich diese Gelegenheit benutzen, über einen vor längerer Zeit angestellten Versuch zu berichten, welcher die Reduction des Nitrodiphenyltetrazolins betrifft. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Diphenyltetrazolin entstehen, wie ich gezeigt habe<sup>4)</sup>, zwei Nitro-Derivate, die sich gegen Lösungsmittel und in den Schmelzpunkten scharf unterscheiden. Das in Eisessig sehr schwer lösliche, über 300° schmelzende Nitrodiphenyltetrazolin (dasselbe führte früher den Namen Nitrodiphenyltetrazin) wurde der Reduction unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe längere Zeit mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht; die gelbe Farbe der Nitroverbindung verschwand, und es schied sich ein Zinndoppelsalz des Amidodiphenyltetrazolins ab, welches aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirte. Dasselbe wurde mittels Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der entzinneten und concentrirten Lösung setzte sich das salzsaure Amidodiphenyltetrazolin in farblosen Nadeln ab. Die Formel:  $C_{14}H_{11}(NH_2)N_4, HCl$  wurde durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.34, N 24.34.

Gef. » » 12.37, » 23.92.

Auf Zusatz von Ammoniak zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fiel die Base krystallinisch aus. Das Amidodiphenyl-

<sup>1)</sup> Pellizzari, Chem. Centralbl. 1897, 58.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 30, 1263.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2587.

<sup>4)</sup> Ruhemann und Elliott, Journ. Chem Soc. 53, 852; Ruhemann, ebenda 57, 51.

tetrazolin wird von Alkohol leicht aufgenommen und scheidet sich aus verdünntem Weingeist in farblosen, bei 188° schmelzenden Nadeln ab.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}(NH_2)_4N_4$ .

Procente: C 66.93, H 5.18, N 27.88.

Gef. » » 66.63, » 5.51, » 27.79.

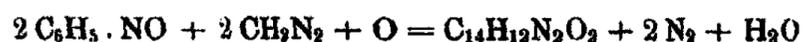
Cambridge, Gonville & Caius College.

506. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol <sup>1)</sup>.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen 22. November.)

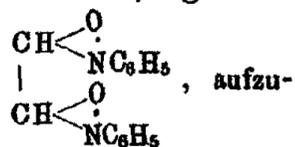
Während Diazomethan auf Verbindungen mit sauren Wasserstoffatomen methylirend wirkt und an gewisse Doppelbindungen addirt wird, zeigt es gegen aromatische Nitrosokörper ein davon abweichendes Verhalten. Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol, den Repräsentanten der ganzen Gruppe, habe ich kürzlich mitgetheilt <sup>2)</sup>, dass dabei eine Verbindung von der Formel  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  entsteht. Daraus folgt, dass sich je 2 Mol. Nitrosobenzol und Diazomethan vereinigen, während gleichzeitig nicht nur der Gesamtstickstoff des letzteren, sondern auch die Hälfte des Wasserstoffs, wohl in Folge eines Oxydationsprocesses, abgespalten wird — ein Vorgang, welcher durch die Gleichung:



veranschaulicht werden kann.

Auf die Constitution der neuen Verbindung, für welche anfänglich keine festen Anhaltspunkte gewonnen werden konnten, fiel mit einem Male Licht, als unter den Spaltungsproducten derselben Glyoxal aufgefunden wurde; nachdem vorher schon das gleichzeitige Auftreten von Phenylhydroxylamin constatirt worden war, lag es am

nächsten, sie als Glyoxim-*N*-phenyläther,



<sup>1)</sup> 7. Mittheilung über Diazomethan.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2461.

fassen, d. h. als Phenyläther des neben dem bekannten Glyoxim,  
 $\text{CH:NOH}$   
 $\text{CH:NOH}$ , noch möglichen zweiten, unbekanntem Dioxim des Gly-

oxals von der Constitution  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \end{array}$ .

Die folgenden Zeilen bezwecken unter gleichzeitiger Mittheilung des experimentellen Materials die Angabe weiterer Gründe für die Wahrscheinlichkeit obiger Auffassung.

Vor Allem sprechen für dieselbe zwei andere Bildungsweisen der Verbindung, welche in der vorläufigen Mittheilung bereits kurz besprochen wurden:

1. Aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin. Diese Reaction ist von Bamberger <sup>1)</sup> entdeckt worden und bildet, wie in diesen Berichten 80, 2463 ausgeführt wurde, im Effect, das Analogon der Entstehung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd und Phenylhydrazin. Einige Schwierigkeiten bietet die Erklärung der Beobachtung von Bamberger, dass aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin zuerst ein Zwischenproduct entsteht von der Formel  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{OH} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{OH} \end{array}$ , welches unter Aufnahme eines zweiten Moleküls Formaldehyd in den Glyoximäther übergeht. Bei einer Wiederholung der Reaction machte ich die Beobachtung, dass sie durch einen Zusatz von Soda oder Pyridin beschleunigt zu werden scheint, was vielleicht auf einen vorherigen Zerfall des Zwischenproductes in seine Componenten hindeutet.

2. Aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Diese Bildungsweise ist in diesen Berichten 80, 2462 ebenfalls schon formulirt worden und entspricht der Bildung von Glyoxalosazon aus Glyoxal und Phenylhydrazin.

Mehr noch als die Bildungsreactionen harmonirt das Verhalten der Verbindung, soweit es bis jetzt bekannt ist, mit der vorgeschlagenen Formel:

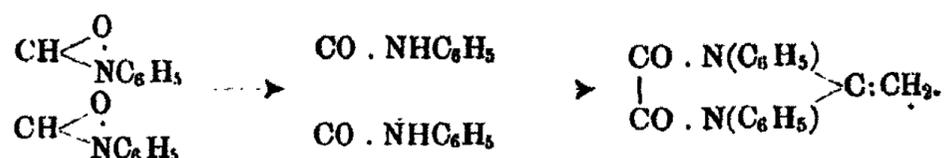
1. Säuren spalten in Glyoxal und Phenylhydroxylamin. Ersteres wurde als Osazon nachgewiesen, indem die essigsauer gemachte Lösung mit Phenylhydrazin gefällt wurde; letzteres als *p*-Amidophenol, welches nach Bamberger aus dem Hydroxylamin unter dem Einfluss von Mineralsäuren entsteht.

2. Phenylhydrazin spaltet in demselben Sinne wie Säuren. Das Glyoxal tritt unmittelbar als Osazon auf, das Phenylhydroxylamin konnte als solches isolirt werden.

<sup>1)</sup> Vierteljahrschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich 1896, 178.

3. Alkoholisches Kali liefert zweifellos zunächst die nämlichen Zersetzungsproducte, welche aber sofort eine Umwandlung erleiden. Ueber das Schicksal des Glyoxals, resp. der Glycolsäure daraus, wurden keine Nachforschungen angestellt; statt Phenylhydroxylamin traten vorübergehend Nitrosobenzol, schliesslich Anilin und Azoxybenzol auf, was mit Beobachtungen von Bamberger über das Verhalten von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol gegen Alkali übereinstimmt.

4. Essigsäureanhydrid, verdünnt durch Eisessig, lagert die Verbindung in Oxanilid um, eine Reaction, welche an die Beckmann'schen Umlagerungen erinnert und insofern ebenfalls eine Bestätigung der vorgeschlagenen Formel bildet. Erhitzt man dagegen mit Essigsäureanhydrid allein, so geht die Reaction zum Theil weiter, und man erhält, neben Oxanilid, grösstentheils das kürzlich beschriebene Vinylidenoxanilid<sup>1)</sup>:

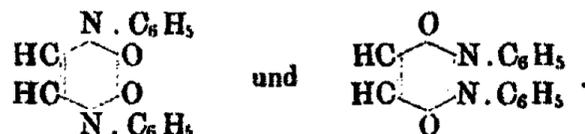


Lässt man endlich Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so entsteht nur Vinylidenoxanilid welches auf diesem Wege entdeckt wurde.

Kann auf Grund vorstehender Beobachtungen schwerlich ein stichhaltiger Grund gegen die Auffassung der neuen Verbindung als Glyoxim-*N*-phenyläther erhoben werden, so möge doch eine kurze Discussion der Formeln erlaubt sein, welche mit der adoptirten concurriren könnten. Es wird dadurch gezeigt werden, dass bis jetzt keine andere Formel eine grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Da die Verbindung höchstwahrscheinlich ein Glyoxalderivat ist, müssen zunächst alle Formeln, worin die beiden aliphatischen Kohlenstoffatome nicht direct miteinander verkettet sind, verworfen werden.

Dasselbe gilt für Formeln, in welchen die genannten Kohlenstoffe doppelt aneinander gebunden sind, z. B.:



Gegen diese ringförmigen Complexe spricht vor Allem die relativ geringe Widerstandsfähigkeit gegen spaltende Agentien, gegen die erstere noch ihre totale Verschiedenheit im Verhalten von den sogen. Glyoximsuperoxyden. Uebrigens entsprechen diese Formeln gar nicht den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2791.

Derivaten des Glyoxals, sondern eines ungesättigten Alkohols — des Aethendiols —, und hätten daher im Hinblick auf die glatte Entstehung des Körpers aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin etwas Gezwungenes. Bemerkt sei indessen, dass die Bildung von Glyoxalosazon, aus welcher auf das Auftreten von Glyoxal unter den Spaltproducten der Verbindung geschlossen wurde, nicht gegen jene Formeln sprechen würde, weil Aethendiol sich in Glycolaldehyd umlagern:



und letzterer mit Phenylhydrazin ebenfalls Glyoxalosazon liefern würde.

Mehr Berücksichtigung, als die vorstehenden, dürften dagegen zwei andere Formeln verdienen, nämlich



welche mit den Bildungsweisen der Verbindung nicht in Widerspruch stehen. Die erstere bietet den Vortheil, ihre Entstehung aus dem von Bamberger beobachteten Zwischenproduct aus Formaldehyd

und Phenylhydroxylamin, dem er die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  er-

theilt, relativ einfach zu erklären, dagegen harmonirt sie nicht mit der glatten Umlagerung in Oxanilid. Die zweite Formel steht mit dem Verhalten der Verbindung in besserem Einklang, und gegen sie spricht nur, wie gegen alle sechsgliedrigen Ringformeln, die Leichtigkeit, mit welcher durch die verschiedensten Reagentien Spaltung stattfindet. Sollte sich indessen später herausstellen, dass diese Formel den Vorzug verdient, so würde mit derselben der von mir gewählte Name der Verbindung wohl vereinigt werden können.

Was endlich den Bildungsmechanismus des Glyoxim-*N*-phenyläthers aus Diazomethan und Nitrosobenzol betrifft, so muss derselbe jedenfalls ziemlich complicirt sein. Die beim Zusammentreffen der Componenten vorübergehend auftretende Braunfärbung der Reaktionsflüssigkeit und die Beobachtung, dass die Abspaltung des Stickstoffs nicht unmittelbar beginnt, deuten darauf hin, dass zunächst ein

Additionsproduct, vielleicht  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{O}.\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{N}$ , entsteht, welches unter

Stickstoffverlust in  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$  übergeht. Es wurde ferner festgestellt, dass 2 Mol. Diazomethan mindestens 4 Mol. Nitrosobenzol

verbrauchen. Dies lässt darauf schliessen, dass das Nitrosobenzol auf jenes Methylderivat als Oxydationsmittel wirkt und es zu

$$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \diagdown & & / \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.N} & \text{---CH. CH---} & \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 oxydirt, während es selbst zu Phenylhydroxylamin reducirt wird, welches schliesslich mit einem weiteren Mol. Nitrosobenzol — entsprechend Bamberger's Beobachtungen — zu Azoxybenzol zusammentreten kann. Unter den Nebenproducten liessen sich wirklich Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol nachweisen.

#### Experimentelles.

##### *Glyoxim-N-phenyläther.*

1) Darstellung aus Diazomethan und Nitrosobenzol. Die Lösung von je 5 g Nitrosobenzol in Aether wird mit Eis gekühlt und allmählich mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus je 5 ccm Nitrosomethylmethan versetzt. Die grüne Farbe der Flüssigkeit geht zuerst in Braun und bald darauf unter Stickstoffentwicklung in Gelb über. Nach kurzer Zeit krystallisirt die neue Verbindung in goldgelben Nadeln aus, deren Menge 2—3 g beträgt. Engt man die Mutterlauge ein und versetzt mit Ligroin, so erhält man eine weitere Portion. Die Ausbeute beträgt im Ganzen etwa 3.5 g und ist daher, auf das verbrauchte Diazomethan berechnet, quantitativ. Aus kochendem Alkohol krystallisirt der Körper in glitzernden goldgelben Nadeln, die bei 182—183° unter Zersetzung schmelzen. Analyse siehe Berichte 80, 2463.

Das Filtrat von der zweiten Krystallisation des Glyoximäthers enthält eine Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur reducirende Substanz, zweifellos Phenylhydroxylamin, und beträchtliche Mengen Azoxybenzol, welches nach dem Abdunsten des Lösungsmittels beim Abkühlen erstarrt, den Schmelzpunkt 33—34° besitzt und nach Reduction in saurer Lösung die Reactionen des Benzidins zeigt.

Da über den Glyoximäther von E. Bamberger, welcher ihn aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hat, schon früher publicirt wurde, brauche ich das von mir dargestellte Product nur so weit zu beschreiben, als es zur Identificirung nothwendig ist. Es ist in den meisten heissen Solventien leicht löslich, nicht in Wasser und Ligroin. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Färbt sich am Licht oberflächlich braun und riecht dann nach Phenylcarbylamin.

2) Die Darstellung aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin ist allen anderen Methoden vorzuziehen. 10 g Phenylhydroxylamin wurden in wenig Alkohol aufgenommen, mit viel Wasser verdünnt, dann mit einer Glyoxalösung versetzt, welche aus 13 g Glyoxalnatriumbisulfit durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet war, und schliesslich durch Natriumacetat essigsauer gemacht. Nach

einiger Zeit schied sich reiner Glyoximäther in gelben Nadeln ab, der zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Ausbeute 11 g.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 70.0, H 5.0.

Gef. » » 70.5, » 5.1.

Einfacher ist folgendes Verfahren, welches aber weniger gute Ausbeuten liefert. Die durch Reduction von 25 g Nitrobenzol erhaltene Phenylhydroxylaminlösung wurde mit einer Lösung von etwa 15 g Glyoxalbisulfit versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen entstand ein gelber Niederschlag des Glyoximäthers, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein war.

Als die Beziehungen der neuen Verbindung zum Glyoxal noch unbekannt waren, sollte das Molekulargewicht durch die Gefrier- oder Siede-Methode ermittelt werden. Da diese Versuche fehlschlagen, wurde der beständigere

*p-Dibromglyoxim-N-phenyläther*

dargestellt, und zwar sowohl aus Diazomethan und Nitrosobrombenzol als durch Bromiren des Phenyläthers. Zur Bromirung lässt man in die Lösung der bromfreien Verbindungen 2 Mol. Brom eintropfen, worauf sich bald rothe Nadeln abscheiden, welche möglicherweise ein Additionsproduct sind. Beim Liegen an der Luft oder beim Befeuchten mit Alkohol, Sodalösung u. dgl. werden sie gelb. Aus heissem Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei  $278^\circ$  schmelzen. Auch dieser Körper ist schon von Bamberger mittels Formaldehyd erhalten worden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$ .

Procente: C 42.2, H 2.5, Br 40.2, N 7.5.

Gef. » » 42.7, » 3.1, » 39.9, 40.0, » 7.5.

Mol.-Gew. diese Berichte 30, 2463.

Das Bromderivat zeigt das Verhalten der Muttersubstanz. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht

*p*-Dibromazoxybenzol, gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt  $172^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8Br_2N_2O$ .

Procente: Br 45.0.

Gef. » » 44.9.

*Spaltung durch Säuren:*

Die Spaltung wurde sowohl mit Salzsäure als mit Schwefelsäure bewerkstelligt.

In concentrirter Salzsäure ist die Verbindung mit rothgelber Farbe löslich und wird daraus, wenigstens nach nicht zu langer Zeit, unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen tritt Entfärbung und Zersetzung ein. Versetzt man dann mit Natriumacetat und Phenyl-

hydrazin, so fällt Glyoxalosazon mit allen charakteristischen Eigenschaften aus. Im Filtrat ist wahrscheinlich Chloranilin enthalten.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Verbindung allmählich mit brauner Farbe in Lösung. Uebersättigt man mit Soda und äthert aus, so erhält man, neben Anilin, *p*-Amidophenol, welches durch Schmelzpunkt (186°) und Chlorkalkreaction identificirt wurde.

*Spaltung durch Phenylhydrazin.*

Löst man Glyoxim-*N*-phenyläther in 50—60-procentiger Essigsäure und erwärmt mit Phenylhydrazin, so entsteht alsbald ein krystallinischer Niederschlag von Glyoxalosazon, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 179—180° bildet und alle ihm zukommenden Reactionen zeigt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_4$ .

Procente: C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » » 70.6, 70.2, » 6.2, 6.1, » 23.5.

Da das als zweites Spaltungsproduct der Verbindung zu erwartende Phenylhydroxylamin durch die kochende Essigsäure möglicherweise umgelagert worden war, wurde zum Nachweis desselben die Spaltung nochmals durch Erwärmen mit freiem Phenylhydrazin bewerkstelligt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Essigsäure versetzt, vom Osazon abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Soda mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung hinterliess Phenylhydroxylamin, welches, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, den Schmp. 82° und alle verlangten Eigenschaften besass.

Die gleich am Anfang der Untersuchung ausgeführten Spaltungen durch Bromphenylhydrazin und *α*-Methylphenylhydrazin nahmen einen ähnlichen Verlauf.

*Spaltung durch p-Bromphenylhydrazin.*

Der Glyoximäther wurde mit dem Hydrazin in essigsaurer Lösung erwärmt, bis der entstehende Niederschlag von *p*-Dibromglyoxalosazon sich nicht mehr vermehrte. Derselbe wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Krystalle, Schmp. 241°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}Br_2N_2$ .

Procente: C 42.4, H 3.0, Br 40.4, N 14.1.

Gef. » » 42.5, » 3.4, » 40.1, » 14.6.

*Spaltung durch α-Methylphenylhydrazin.*

Man operirt wie vorher und erhält, event. auf Zusatz von Wasser, einen Niederschlag von Glyoxalmethylphenylosazon. Blassgelbe Nadelchen aus Benzol-Ligroïn, Schmp. 221—222°. Zur Identificirung wurde die Verbindung auch aus Glyoxal und Methylphenylhydrazin

hergestellt. Sie ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich, welche durch Eisenchlorid in ein schmutziges Violett, durch Chromat in Blau übergeht. Die Osazonreaction giebt sie nicht.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_2$ .

Procente: N 21.05.

Gef. » » 21.4.

*Verhalten gegen alkoholisches Kali.*

Erwärmt man die gelbe alkoholische Lösung des Glyoxim-*N*-phenyläthers mit alkoholischem Kali, so färbt sie sich vorübergehend grün und wird zuletzt rothbraun. Das Reactionsproduct enthält, neben Anilin, Azoxybenzol, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei  $36^\circ$  schmilzt und durch Verwandlung in Hydrazobenzol, Benzidin und des letzteren charakteristische Reactionen identificirt wurde.

Der Glyoximäther wird auch von kaltem alkoholischem Kali langsam verändert und zwar, wie es scheint, ohne Nebenreactionen, doch ist diese Reaction nicht näher studirt worden.

*Umlagerung durch Essigsäureanhydrid.*

Kocht man Glyoxim-*N*-phenyläther 5–6 Minuten mit der 3–4-fachen Menge einer Mischung gleicher Volumina Eisessig und Essigsäureanhydrid, so fällt zum Theil schon während der Reaction reines Oxanilid in glänzenden Blättchen aus. Aus kochendem Xylol umkrystallisirt, schmilzt es bei  $246--247^\circ$  und giebt die charakteristische violette Farbenreaction, wenn man seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit einigen Körnchen Kaliumdichromat schüttelt.

Erhitzt man den Glyoximäther mit Essigsäureanhydrid allein, so geräth die Lösung nach kurzer Zeit in lebhafte Reaction und kocht ohne äussere Wärmezufuhr weiter. Man fällt mit Wasser und extrahirt den getrockneten Niederschlag mit Chloroform, welches etwas Oxanilid zurücklässt. Aus dem Filtrat wird durch Ligroin Vinylidenoxanilid abgeschieden.

Erwärmt man den Glyoximäther mit 8 Theilen Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{4}$  Theil Natriumacetat auf dem Wasserbad, so beginnt nach 5 Minuten ebenfalls eine lebhafte Reaction, welche von selbst zu Ende geht. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach einiger Zeit ein mehr oder weniger gefärbtes Krystallpulver ab, welches, nach der Entfärbung mit Thierkohle, aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält glänzende Blättchen, welche bei  $208--210^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 72.7, H 4.5, N 10.6.

Gef. » » 72.4, 72.5, » 5.0, 5.2, » 10.5.

Der Körper erwies sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften ebenfalls als identisch mit dem kürzlich aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellten Vinylidenoxanilid<sup>1)</sup>. Alkoholisches Kali spaltet in Oxalsäure und Aethenyldiphenylamidin, das aus Lignoïn in verfilzten Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirt.

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

Procente: C 80.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » » 80.3, 80.1, » 7.0, 6.7, » 13.6.

Mol.-Gew.: Ber. 210.

Gef. 200, 200, 210 in siedendem Chloroform.

Brom führt die Verbindung in das ebenfalls schon beschriebene Bromvinylidenoxanilid vom Schmp. 188—189° über.

Vorstehende Versuche wurden grösstentheils von Hrn. Dr. August Nold ausgeführt, nachher hat sich Hr. W. Schmitz wirksam bei der Arbeit betheiliget. Beiden Herren spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

#### 507. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber ein Spaltungsproduct des Arginins.

(Eingegangen am 25. November.)

Die Frage nach der Constitution des Arginins hat an Interesse gewonnen, seitdem man weiss, dass diese stickstoffreiche Base beim Zerfall von Proteïnstoffen entsteht. E. Schulze<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass in den Keimpflanzen das Arginin ein Product des Umsatzes der Eiweissstoffe ist; S. G. Hedin<sup>3)</sup> fand es unter den beim Erhitzen von Eiweissstoffen, Leim und Horn, mit Salzsäure entstehenden Producten; A. Kossel<sup>4)</sup> zeigte, dass bei der Spaltung der Protamine, welche im Gegensatz zu anderen Proteïnstoffen beim Erhitzen mit Säuren nur Basen, aber keine Amidosauren liefern, Arginin entsteht und zwar in weit grösserer Menge, als die neben ihm sich bildenden Basen Histidin und Lysin. Um sich eine Vorstellung von der Structur der Protamine machen zu können, muss man zuvor feststellen, wie das Arginin constituirte ist. Die Aufklärung der Constitution der Protamine würde aber wohl ein Schritt auf dem Wege sein, der in hoffentlich nicht allzuferner Zeit zur Erforschung der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2791.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1098. <sup>3)</sup> Z. physiol. Chem. 21, 155.

<sup>4)</sup> Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften in Marburg, Juliheft 1897; sowie Z. physiol. Chem. 22, 176.

Constitution der Eiweissstoffe<sup>1)</sup> führen wird. Denn nach A. Kossel ist es wahrscheinlich, dass eine im Eiweissmolekül enthaltene Atomgruppe, welche bei der Spaltung der Eiweissstoffe Arginin, Lysin und Histidin liefert, mit Protamin identisch ist und gewissermassen den Kern im Eiweissmolekül bildet.

E. Schulze und A. Likiernik<sup>2)</sup> haben nachgewiesen, dass Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert — eine Thatsache, welche es als möglich erscheinen lässt, dass diese Base ein Derivat des Guanidins ist. Es war unsere nächste Aufgabe, Aufschluss über die bei dieser Zersetzung neben Harnstoff noch aus dem Arginin entstehenden Producte zu gewinnen.

Schulze und Likiernik extrahierten den Harnstoff durch absoluten Alkohol aus dem Syrup, welcher erhalten wurde, als sie die beim Kochen des Arginins mit Barytwasser entstandene Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von Baryt befreiten und sodann im Wasserbade eindunsteten. Nach dem Abgiessen des alkoholischen, harnstoffhaltigen Extractes hinterblieb eine stark alkalisch reagirende Masse. Diese noch in unseren Händen befindliche Masse, welche sich sehr leicht im Wasser löste, bildete das Material für unseren ersten Versuch. In der Hoffnung, eine in derselben sich vorfindende Base als Benzoylverbindung isoliren zu können, machten wir die wässrige Lösung jener Masse mit Natronlauge alkalisch und fügten dann unter Umschütteln Benzoylchlorid hinzu. Als der Flüssigkeit später Salzsäure zugefügt wurde, entstand eine starke milchige Trübung, welche sich bald in eine pflasterartige, am Boden und an den Wänden des Gefässes fest anhängende Masse verwandelte. Das so gewonnene Product war sehr wenig löslich, selbst in kochendem Wasser; in heissem Alkohol löste es sich leicht auf und krystallisirte aus diesen Lösungen in kleinen Prismen. Es stimmt in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit der Ornithursäure,  $C_{19}H_{20}N_2O_4$ , überein. Diese Säure ist bekanntlich von M. Jaffé<sup>3)</sup> in den Excrementen von Hühnern, die mit Benzoesäure gefüttert worden waren, aufgefunden und als die Dibenzoylverbindung des Ornithins,  $C_5H_{12}N_2O_2$ , erkannt worden; Ornithin ist aber nach Jaffé wahrscheinlich nichts Anderes als eine Diamidovaleriansäure.

Wir haben wiederholt sowohl freies Arginin wie Argininnitrat ungefähr 1 Stunde lang mit ca. 2-procentigem oder auch mit stärkerem Barytwasser gekocht und die Flüssigkeit dann in der oben beschriebenen Weise behandelt; wir erhielten dabei stets das gleiche

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen »Proteinstoffe« und »Eiweissstoffe« gebrauchen wir hier so, wie es in Neunmeister's Handb. der physiol. Chemie geschieht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2701.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1925 und 11, 406.

Product. Die unter Verwendung von zwei Präparaten ausgeführte Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche der oben schon angegebenen Formel der Ornithursäure entsprechen, wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Analyse:	Ber. Procents:	C 67.06,	H 5.88,
Gef.	»	» 67.13, 67.34, 67.48,	» 6.27, 6.34, 6.00.
Ber.	»	N 8.24.	
Gef.	»	» 8.76, 8.25.	

Das Aussehen unserer Präparate sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel entsprach den von Jaffé für die Ornithursäure gemachten Angaben; ebenso auch das Verhalten, welches sie beim Erhitzen im Röhrchen zeigten. Der Schmelzpunkt der Ornithursäure liegt nach Jaffé bei 182°. Das eine unserer Präparate zeigte den gleichen Schmelzpunkt; andere, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Präparate schmolzen etwas höher, bei 184°.

Charakteristisch für die Ornithursäure ist nach Jaffé das Calciumsalz, welches sich krystallinisch ausscheidet, wenn man eine neutrale Lösung von ornithursäurem Ammonium mit Chlorcalcium versetzt und die klare Flüssigkeit dann erhitzt. Unser Product lieferte ein solches Salz, als wir es nach der von Jaffé gegebenen Vorschrift behandelten. Der Calciumgehalt dieses Salzes betrug 5.48 pCt., während die Theorie 5.57 pCt. verlangt.

Bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde unser Product unter Bildung einer reichlichen Quantität von Benzoesäure<sup>1)</sup> gespalten. Die von der Benzoesäure abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindunsten das Chlorhydrat einer Base als syrupöse Masse; auf Zusatz von Alkohol schieden sich Krystalle aus, was den von Jaffé für das salzsaure Ornithin gemachten Angaben entspricht. Die freie Base haben wir bisher nicht dargestellt, da die von Jaffé für das freie Ornithin gemachten Angaben für die Identificirung desselben keinen Anhaltspunkt geben.

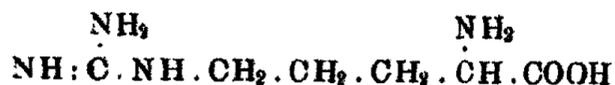
Die Ornithursäure wird nach Jaffé bei kurzem Kochen mit Salzsäure in Benzoesäure und Monobenzoylornithin,  $C_{13}H_{16}N_2O_3$ , gespalten. Das letztere Product ist fast unlöslich in Alkohol, aber löslich in heissem Wasser; aus der Lösung krystallisirt es in farblosen, ausserordentlich feinen Nadeln, welche bei 225—230° schmelzen. Unser Product lieferte beim Kochen mit ca. 20-procentiger Salzsäure ein Spaltungsproduct, das in den wesentlichsten Eigenschaften mit dem Monobenzoylornithin Jaffé's übereinstimmte.

<sup>1)</sup> Die Ausbeute an Benzoesäure stimmte nahezu mit derjenigen überein, welche von Jaffé erhalten wurde.

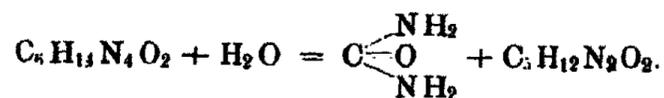
Es kann demnach kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass bei der Spaltung des Arginins, neben Harnstoff, Ornithin entsteht.

Wir werden die bei der Spaltung unseres Productes mit concentrirter Salzsäure entstehende Base, welche nach vorstehender Annahme mit Ornithin identisch ist, noch einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Im Hinblick auf die im Vorigen mitgetheilten Ergebnisse unserer Versuche kann es für wahrscheinlich erklärt werden, dass dem Arginin die Constitutionsformel:



zukommt. In diesem Falle würde das Arginin ein Körper sein, der in seiner Structur dem Glycoeyamin und dem Kreatin verwandt ist. Die Bildung von Harnstoff und Ornithin aus Arginin könnte nach folgender Gleichung stattfinden:



Freilich blieb in unseren Versuchen die Ausbeute an Ornithin sehr weit hinter der aus vorstehender Gleichung sich berechnenden Quantität zurück; vielleicht verläuft aber die Zersetzung durch Barytwasser hier, wie beim Kreatin<sup>1)</sup>, in zwei verschiedenen Richtungen.

Besitzt das Arginin die oben angegebene Structur, so wird es vielleicht möglich sein, durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin das Arginin synthetisch darzustellen. Die Ausführung dieses Versuches behalten wir uns vor.

Ausführlicher werden wir über unsere Untersuchung in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichten.

Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Bekanntlich liefert das Kreatin beim Erhitzen mit Barytwasser nicht nur Harnstoff und Sarkosin, sondern auch Methylhydantoïn.

## 508. P. Walden: Ueber stereoisomere Chlorbrombernsteinsäuren. I.

(Eingegangen am 22. November.)

Der van't Hoff'schen Theorie entsprechend muss ein Körper mit zwei ungleichwerthigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vom Typus  $C(abc) - C(abd)$  in vier activen, sowie in zwei inactiven, jedoch spaltbaren, Formen existiren. Abgesehen von der Camphersäure, dem Borneol und deren Derivaten, ist erst neuerdings durch einige wenige Verbindungen von eindeutiger Constitution der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit der theoretischen Forderungen erbracht worden; ich erinnere nur an die musterhaften Spaltungen Liebermann's<sup>1)</sup>, wodurch für die Dibromzimmtsäuren vier active Formen und zwei spaltbare inactive erwiesen wurden, sowie an die Studien Plöchl's<sup>2)</sup>. — Schon vor längerer Zeit habe ich Versuche angestellt, um auf einem anderen Wege zur Verificirung der Theorie etwas beizusteuern; als Ausgangsmaterial wählte ich die von mir dargestellte *d*-Chlorbernsteinsäure<sup>3)</sup>, welche ein asymmetrisches C-Atom enthält; durch Einführung von Brom in das zweite Aethylenkohlenstoffatom gedachte ich dann eine Verbindung zu gewinnen, welche zwei asymmetrische, aber ungleichwerthige Kohlenstoffatome aufweisen würde. Da nach meinen Versuchen am Bernsteinsäureskelett das Chlor eine vom Brom verschiedene optische Activität bewirkt<sup>4)</sup>, diese Körper ausserdem eine erhebliche Drehung besitzen, so lag, eingedenk des Falls mit den Borneolen<sup>5)</sup>, eine günstige Gelegenheit zur Erreichung des gesteckten Zieles vor. Ich will gleich vorwegnehmen, dass die Darstellung der erwarteten activen Chlorbrombernsteinsäuren mir nicht gelungen ist, trotzdem ich sowohl die *d*-Chlorbernsteinsäure und ihr Anhydrid, als auch das *d*-Chlorbernsteinsäurechlorid unter den mannigfachsten Bedingungen bromirt habe: stets resultirte ein optisch inactives Reactionsproduct, welches, mehr oder weniger rein, den einen racemischen Typus der Chlorbrombernsteinsäure darstellte. In Folge dessen sah ich mich genöthigt, den anfänglichen Weg aufzugeben, um zum altbewährten zurückzukehren, d. h. erst die zwei inactiven Isomeren mir zu verschaffen, um alsdann zur Zerlegung dieser in die vier activen Componenten überzugehen. Die heutige Mittheilung bezweckt, den ersten Theil dieser Aufgabe zu lösen, bezw. das Verfahren anzugeben, mit Hülfe dessen ich die beiden, bisher nicht bekannten, stereoisomeren, racemischen Chlorbrombernsteinsäuren gewonnen habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1665, 832, 249; 27, 2041.<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1608.      <sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 214.<sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1289, 2770; Zeitschr. phys. Chem. 17, 253.<sup>5)</sup> Vergl. auch van't Hoff, Atome im Raume, 45 (1894).

**Fumaroïde Chlorbrombernsteinsäure,  
HOOC . CHCl . CHBr . COOH.**

Behufs Darstellung dieser Säure wurde folgendermaassen verfahren: je 10 g Chlorfumarsäure wurden in einer Druckflasche mit 35 g einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (spec. Gewicht = 1.3) übergossen, anfänglich im Oelbade auf 125° bis zur vollzogenen Lösung, alsdann noch weitere zwei Stunden auf 135–140° erwärmt: nach dem Erkalten der Flüssigkeit findet man den Boden und die Wände der Druckflasche mit grossen Krystallen bedeckt, welche die reine fumaroïde Chlorbrombernsteinsäure darstellen, und deren Menge mindestens 8 g beträgt.

Behufs der Halogenbestimmung wurde die Probe in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam reducirt, die resultirende Flüssigkeit mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt und das ausgeschiedene Chlor-Bromsilber gewogen.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4O_4BrCl$ .

Procente: Cl + Br 49.89.

Gef.       »       »       »       49.44, 49.57, 49.54.

Das letztere Resultat wurde für eine aus — mit Salzsäure angesäuertes — warmer wässriger Lösung auskrystallisirte Probe erhalten. — In Bezug auf ihre Löslichkeit verhält sich diese Säure genau wie die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure. In zugeschmolzener Capillare im Oelbad von 200° aufwärts erwärmt, schmilzt und zersetzt sich die Chlorbrombernsteinsäure bei 235–237°.

Wird die Säure mit dem anderthalbfachen Gewicht Phosphor-pentoxyd vermischt und an der Luft destillirt, so entweicht Bromwasserstoff und es geht zwischen 195–205° ein Oel über, das, in warmem Wasser gelöst, beim Krystallisiren Chlormaleïnsäure mit dem Schmp. 113–114° liefert. Beim Kochen mit dem fünffachen Gewicht Wasser tritt ebenfalls eine Halogenwasserstoffabspaltung ein: es resultirt ein bei ca. 140° schmelzendes Säuregemisch, das sich in Chlormaleïnsäure und Chlorfumarsäure zerlegen liess. — Dass die Chlorbrombernsteinsäure thatsächlich die Constitution  $COOH . CHCl . CHBr . COOH$  besitzt, wurde erwiesen, indem wir einen Ersatz der Halogene durch Hydroxyl durchführten: 10 g der Säure wurden in Methylalkohol gelöst, mit 10 g reinen, in Methylalkohol klar gelösten Kalihydrats erwärmt und bis zur Trockne verdampft; als nunmehr die restirende neutralisirte Salzmasse in Wasser aufgenommen und mit einer wässrigen Chlorcalciumlösung versetzt wurde, wurde einerseits traubensaures, andererseits mesoweinsaures Calcium im Verhältniss von 1 : 3 gewonnen; ein parallel mit der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure angestellter Versuch ergab auch hierin die Analogie beider Säuren.

Zur Vervollständigung der Darstellungsmethode sei angeführt, dass die Erhitzung mit Bromwasserstoff-Eisessig auch im kochenden Wasser-

bad durchgeführt wurde, jedoch mit ungünstigerem Endresultat, als bei dem obigen Verfahren; ebenfalls ungünstige Resultate lieferte die Einwirkung wässrigen Bromwasserstoffs vom spec. Gewicht 1.4–1.65, trotz verschiedentlich variirter Temperaturen, Mengen und Zeitverhältnisse: es entstand entweder nur eine geringe Menge der gewünschten Chlorbrombernsteinsäure, oder die Reaction blieb ganz aus, oder aber — bei zu intensiver Einwirkung — entstanden niedrig schmelzende Producte. — Wie schon Eingangs erwähnt wurde, erhält man ebenfalls die besprochene Säure: beim Bromiren der *d*-Chlorbernsteinsäure in wässriger Lösung bei 100°, sowie des *d*-Chlorbernsteinsäurechlorids und Anhydrids, — es entsteht jedoch sehr leicht daneben Dibrombernsteinsäure, sodass eine Reinigung der Producte sehr schwierig wird.

Chlorbrombernsteinsäurediäthylester,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCl.CHBr.COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Derselbe wird erhalten, indem die Säure in Gegenwart von Aethylalkohol durch Erwärmen mit wenig concentrirter Schwefelsäure verestert wird; das Reactionsproduct wird durch Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man kann den Ester jedoch ebenso leicht gewinnen, wenn man Chlorfumarsäurediäthylester mit rauchendem Bromwasserstoff-Eisessig in der Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann mit Wasser fällt. In heissem Ligroin ist er leicht löslich, beim Erkalten scheidet er sich in büschel- und federförmig gruppirten Nadelchen aus, die (in zugeschmolzener Capillare) bei 59–60° klar herunter schmelzen.

Analyse: Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>ClBr.

Procente: Cl + Br 40.17.  
Gef.       "       "       40.00.

Maleinoide Chlorbrombernsteinsäure,  
HOOC.CCl.CHBr.COOH.

Die Darstellung dieser Säure wurde — in Analogie mit der obigen — aus Chlormaleinsäure und Bromwasserstoff-Eisessig bei verschiedenen Temperaturen versucht: jedoch mit negativem Resultat. Auch Brommaleinsäure, mit wässriger, sowie mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure behandelt, ergab das gleiche ungünstige Resultat, indem in allen Fällen Säuregemische erhalten wurden, die zwischen 110°, bezw. 125° bis 180° herunterschmolzen.

Die Chlormaleinsäure war aus Chlormaleinsäureanhydrid gewonnen worden.

Letzteres stellte ich mir dar, indem je 50 g Chlorfumarsäure mit 50 g Phosphorpenoxyd im Halbliterkolben gut durchgemischt und über directer Flamme im Vacuum destillirt wurden: die ganze Darstellung währt nur etwa 1/4 Stunde und liefert dieselben Aus-

beuten, wie das Verfahren mit Acetylchlorid, ausserdem erhält man das Anhydrid ohne fremde Beimengungen. — An dem Chlorfumarylchlorid (aus Weinsäure und Phosphorpentachlorid gewonnen), Chlorfumarsäureäthylester und den daraus derivirenden Chlormaleinsäureanhydrid und Chlormaleinsäureäthylester hatte Perkin<sup>1)</sup> eine geringe optische Activität beobachtet; wegen der Wichtigkeit dieses Falles für die Theorie hatte ich schon früher<sup>2)</sup> die Chlorfumarsäure auf ihre optische Activität untersucht; da ich in der Folgezeit grosse Mengen sowohl der Chlorfumarsäure, als auch der Chlormaleinsäure verarbeitet habe, so unterliess ich nicht, nach der Ursache der von Perkin constatirten Drehung zu fahnden. Rohes Chlorfumarylchlorid vom Siedepunkt 170—185° kann eine Rechtsdrehung bis zu 1.0° pro 100 mm-Rohr besitzen: Wird nun dieses active Chlorid vorsichtig mit kaltem Wasser zersetzt, so resultirt eine ganz inactive Chlorfumarsäure; wird aus dieser Säure der Aethylester, sowie — nach dem obigen Verfahren — das Chlormaleinsäureanhydrid vom Sdp. 190—195° hergestellt, so erweisen sich beide im 200 mm-Rohr als vollständig inactiv. Es müsste demnach dem rohen und gereinigten Chlorfumarylchlorid eine active, durch Wasser inactivirbare Substanz anhaften, deren Charakter zu erforschen blieb. Beim Verarbeiten von grossen Mengen Weinsäure und bei der Trennung in zahlreiche Fractionen ist es mir gelungen, neben dem gewöhnlichen Chlorfumarylchlorid noch zwei Substanzen zu fangen, deren eine schliesslich zwischen 175—180° bei ca. 30 mm Druck siedet, im 200 mm-Rohr die Drehung  $\alpha_D = +43.6^\circ$  aufweist und parallel mit dem Chlorfumarylchlorid entsteht; die andere Substanz kann durch vorsichtiges Destilliren (im Vacuum) des schwarzen Rückstandes gewonnen werden, welcher nach dem Entfernen der oben genannten beiden Producte resultirt und für gewöhnlich als kohligter Rückstand fortgeworfen wird: der Siedepunkt dieser Flüssigkeit ist ebenfalls 170—180° bei ca. 25 mm und ihre Drehung im 100 m-Rohr  $\alpha_D = -56.5^\circ$ . Versetzt man sowohl die rechts-, als auch die stark links-drehende Substanz mit Wasser, so resultirt eine inactive Flüssigkeit; fügt man Alkohol zu den beiden Chloriden hinzu, so resultiren nach dem Waschen mit Wasser bei der Fractionirung ebenfalls inactive Ester (Chlorfumarsäureäthylester); prüft man beide Chloride auf Phosphor, so findet man in der obigen inactiven wässrigen Lösung grosse Mengen Phosphorsäure: sie stellen daher Phosphorsäureweinsäurechloride dar, die an sich rechts- und links-drehend sind und von denen der erstere dem gewöhnlichen Chlorfumarylchlorid in wechselnden Mengen anhaftet, wodurch die Rechtsdrehung des letzteren hervorgerufen wird.

Die Brommaleinsäure, bezw. deren Anhydrid, wurde aus Dibrombernsteinsäure (50 g) und Phosphorpentoxyd (25 g) beim

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. 53, 695 ff.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 210.

Destilliren an der Luft erhalten: Die 30 g übergegangener trüber Flüssigkeit wurden mit einer kleinen Menge frischen Phosphorpentoxyds versetzt und im Vacuum abdestillirt, — beim Zerlegen des Destillats mit Wasser und Krystallisirenlassen erhielt man 25–30 g reiner Bromaleinsäure.

Die Darstellung der maleinoiden Chlorbrombernsteinsäure gelang erst unter Zuhilfenahme des Maleinsäureanhydrids: Letzteres wird in wenigen Minuten erhalten, wenn man z. B. 35 g gepulverte Maleinsäure mit 45 g Phosphorpentoxyd, gut gemischt, im Vacuum aus dem Oelbade abdestillirt, wobei 28 g Anhydrid übergehen. Je 16 g Brom wurden in 60 g trockenen Chloroforms im Schiessrohr gelöst, in Eiskochsalzmischung abgekühlt und mit trockenem Chlorgas gesättigt; alsdann wurden 15 g pulverisirtes Maleinsäureanhydrid hinzugefügt, nochmal ein Chlorstrom hindurchgeleitet, das Rohr zugeschmolzen und, halb in die Eiskochsalzmischung versenkt, in das helle Sonnenlicht gestellt (Juli 1894); das obenschwimmende Maleinsäureanhydrid beginnt bald in Lösung zu gehen und nach etwa 5 Stunden stellt die Reaktionsmasse eine klare hellgelbe Flüssigkeit dar. Bei vorsichtigem Oeffnen des Rohres entweicht überschüssiges Halogen und die Flüssigkeit liefert, bei Ausschluss von Feuchtigkeit und vorsichtigem Eindampfen, krystallinische Ausscheidungen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform gereinigt werden können: die so gewonnenen, kleinen, körnigen Krystalle schmelzen bei 78°.

Analyse: Ber. für  $C_4H_2O_3ClBr$ .

Procente: Cl + Br 54.1.

Gef. » » 54.6.

Der Körper stellt daher das Chlorbrombernsteinsäureanhydrid  $\begin{matrix} \text{CHCl.CO} \\ \text{CHBr.CO} \end{matrix} > \text{O}$  dar. Es zieht leicht Feuchtigkeit an, indem es dabei allmählich, schnell jedoch beim Auflösen in kaltem Wasser, übergeht in die maleinoide Chlorbrombernsteinsäure. Diese Säure krystallisirt aus Wasser oder Essigester in kleinen tafelförmigen Gebilden, die in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich sind und in geschlossener Capillare bei 165° schmelzen, bezw. sich zersetzen.

Beim Destilliren der Säure mit Phosphorpentoxyd tritt Halogenwasserstoffabspaltung auf, und es geht zwischen 192° und 196° ein Oel über, das mit Wasser eine krystallinische Säure vom Schmp. 105–110° (ungereinigt) regenerirt (Chlormaleinsäure). Beim andauernden Kochen mit Wasser und Eindampfen erhält man aus der Chlorbrombernsteinsäure einen bei 186–187° schmelzenden Körper (Chlorfumarsäure). Beim gelinden Erwärmen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure geht die maleinoide Chlorbrombernsteinsäure in einen erst oberhalb 220° sich zersetzenden Körper (fumaröide Chlorbrombernsteinsäure) über.

Der Aethylester der maleinöiden Chlorbrombernsteinsäure wird aus dieser durch Einwirkung von Aethylalkohol und Schwefelsäure erhalten; er stellt eine ölige Flüssigkeit dar.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4ClBr$ .

Procente: Cl + Br 40.17.

Gef. » » 41.00.

Wenngleich durch die Darstellungsart der maleinöiden Chlorbrombernsteinsäure schon jede andere Constitution ausgeschlossen erschien, so habe ich doch noch — unter den gleichen Bedingungen, wie für die fumaröide Säure — die Umwandlung in die Traubensäure und Mesoweinsäure durchgeführt, auch hier wurden die Calciumsalze dieser Säuren isolirt, wobei wiederum das mesoweinsaure Calcium vorwaltete; zudem wurde noch die Traubensäure aus dem Calciumsalz freigemacht und durch den Zersetzungspunkt identificirt. —

Um die Uebereinstimmung dieses isomeren Säurepaares mit den bekannten, correspondirenden Dibrom- und Dichlor-Bernsteinsäuren zu illustriren, stelle ich die nachstehenden Daten einander gegenüber:

	Bernsteinsäure:					
	Dibrom-	Chlorbrom-(fumar)	Dichlor-	Isodibrom-	Chlorbrom-(malein)	Isodichlor-
Schmelzpunkt	256—257° <sup>1)</sup>	235—237°	215° <sup>2)</sup>	166—167° <sup>1)</sup>	165°	165° <sup>3)</sup>
Diäthylester, Schmelzpunkt	68°	59—60°	62° <sup>2)</sup>	flüssig	flüssig	flüssig <sup>3)</sup>
Anhydrid, Schmelzpunkt	—	—	—	42°	78°	95° <sup>3)</sup>
Spaltung durch Wasser	in Brom-maleinsäure	in Chlor-fumarsäure u. Chlor-maleinsäure	in Chlor-fumar-säure <sup>4)</sup>	in Brom-fumarsäure	in Chlor-fumarsäure	in Chlor-fumar-säure <sup>4)</sup>
Behandlung mit Alkali	Traubensäure + Mesoweinsäure					
Behandlung mit rauch. BrH od. ClH	—	—	—	in Dibrom- <sup>1)</sup>	in Chlorbrom-(fumar)	—

Hrn. stud. Poluschin sage ich für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit, die sich auf das Studium der hochschmelzenden Modification bezog, meinen herzlichen Dank.

Riga, Polytechnikum, 6. November 1897.

<sup>1)</sup> Michaël, Journ. prakt. Chem. (2), 52, 293, 325, 324, 335.

<sup>2)</sup> Kirchhoff, Ann. d. Chem. 280, 212, 215.

<sup>3)</sup> B. J. van der Riet, Ann. d. Chem. 280, 219, 222, 218

<sup>4)</sup> Michaël, Journ. prakt. Chem. (2), 46, 396, 393.

509. P. Walden: Ueber ein neues, die Drehungsgrösse steigerndes Mittel.

(Eingegangen am 22. November.)

Bei meinen Untersuchungen über die wechselseitige Umwandlung optischer Antipoden handelte es sich oft darum, kleine Mengen *d*- oder *l*-Aepfelsäure zu diagnosticiren; bekanntlich besitzt aber diese Säure Eigenschaften, die für die Zwecke ihrer Charakterisirung sehr wenig geeignet sind: Schmelzpunkt, Löslichkeit in organischen Solventien und Krystallform sind praktisch kaum zu verwerthen, die optische Activität dagegen ist an und für sich gering, ausserdem noch ungemein empfindlich gegen Concentrationsänderungen, sowie abhängig von der Natur des Lösungsmittels<sup>1)</sup>, sodass sie nur zu oft der Null sich nähert und für ein und dieselbe Säure bald rechts-, bald linksdrehend ausfallen kann. Ich musste daher mein Augenmerk auf die Eruirung eines Mittels richten, das 1. das Zeichen der Drehung constant werden und 2. die Grösse der Drehung nach Möglichkeit steigern liesse. Unter den bisher bekannten Mitteln — Sauerstoffverbindungen des Bors (Biot, Pasteur), des Arsens, Antimons, Molybdäns und Wolframs (Gernez) — habe ich kein für meine Zwecke geeignetes gefunden, weil sie entweder nur eine geringe Drehungszunahme bewirkten, oder weil ihre Anwendung zu umständlich war. Dagegen fand ich in den Uranylsalzen ein solches, bisher noch nicht verwandtes und meinen Forderungen vollauf entsprechendes Agens. Zur Verwendung eignet sich sowohl Uranylacetat als auch Uranylnitrat, letzteres verdient jedoch seiner Leichtlöslichkeit wegen den Vorzug.

Die Arbeitsart bestand in Folgendem: zu einer Lösung der Säure wurde erst wässriges Kalihydrat, dann die Uranylnitratlösung hinzugefügt und alsdann die klare hellgelbe Flüssigkeit im dreitheiligen Polarisationsapparat bei gelbem Natriumlicht untersucht. Zwecks Ermittlung des Maximums der Drehung wurden bei constanter Säuremenge die Alkali- und Uranylsalz-Mengen verschiedentlich variirt.

Die Lösung des Kalihydrats enthielt 10.8 g in 100 ccm; vom Uranylnitrat waren 40 g des käuflichen krystallinischen (Merck'schen) Präparats in 100 ccm gelöst.

I. *l*-Aepfelsäure: von käuflich getrockneter Säure wurden 13.0 g auf 100 ccm gelöst.

0. Die Drehung dieser Lösung betrug: für  $c = 0.65$ ,  $e = 2$  dcm,  $\alpha_D = \text{ca.} - 0.01^\circ$ ,  $[\alpha]_D = - 0.77 - \pm 0^\circ$ .
1. 1 ccm der Lösung I + 2 ccm obiger KOH mit Wasser auf 20 ccm verdünnt:  $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = - 0.04^\circ$  . . . .  $[\alpha]_D = - 3.0^\circ$ .

<sup>1)</sup> Nasini, Zeitschr. phys. Chem. 19, 113.

2. 1 ccm der Lösung I + 5 ccm obigen Uranyl-nitrats mit Wasser auf 20 ccm verdünnt:  $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -0.14^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -11^\circ$ .
3. 1 ccm Aepfelsäurelösung I +  $\frac{1}{2}$  ccm KOH + 1 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm verdünnt:  $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -1.80^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -189^\circ$ .
4. 1 ccm Lösung I + 1 ccm KOH + 1 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm verdünnt:  $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -3.60^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -277^\circ$ .
5. 1 ccm Lösung I + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -3.13^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -241^\circ$ .
6. 1 ccm Lösung I + 2 ccm KOH +  $1\frac{1}{2}$  ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -6.17^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -476^\circ$ .
7. 1 ccm Lösung I + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -6.09^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -470^\circ$ .
8. 1 ccm Lösung I + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -5.81^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -447^\circ$ .
9. 1 ccm Lösung I + 2 ccm KOH + 17 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -5.43^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -415^\circ$ .
10. 1 ccm Lösung I + 3 ccm KOH + 5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = -5.86^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = -451^\circ$ .

Das Maximum der Drehung liegt daher bei 6 bzw. 7, wenn auf 1 Mol. Aepfelsäure ca. 4 Mol. Kalihydrat und 1–4 Mol. Uranyl-nitrat  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$  kommen; ausserdem ist diese Drehung mehr als fünfhundert mal grösser, als die Anfangsdrehung der reinen Aepfelsäurelösung; schliesslich ist die Richtung der Ablenkung unverändert geblieben.

Es lag nun nahe, auch einige andere optisch active Individuen auf ihr Verhalten in Gegenwart der alkalischen Uranyl-nitratlösung zu prüfen, um zu constatiren, ob die Wirkung dieses Reagenzes allgemein oder von der Constitution der activen Körner abhängig ist.

II. Weinsäure: 15 g käufliche Weinsäure wurden auf 100 ccm gelöst.

0. 1 ccm dieser Säurelösung wurde mit Wasser auf 20 ccm verdünnt:  
 $c$  ist hier, wie in allen folgenden Versuchen  $= 0.75$ , sowie  $l = 2$  dcm.  
 $\alpha_D = +0.22^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +14.7^\circ$ .
1. 1 ccm von II + 2 ccm KOH, auf 20 ccm verdünnt:  
 $\alpha_D = +0.69^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +46^\circ$ .
2. 1 ccm von II + 5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +0.59^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +40^\circ$ .
3. 1 ccm von II + 1 ccm KOH + 1 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +3.60^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +240^\circ$ .
4. 1 ccm von II + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +2.73^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +182^\circ$ .
5. 1 ccm von II + 2 ccm KOH + 1.5 ccm Uranyl-nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +3.98^\circ$  . . .  $[\alpha]_D = +265^\circ$ .

6. 1 ccm von II + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 4.55^\circ \dots [\alpha]_D = + 803^\circ$ .
7. 1 ccm von II + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 3.34^\circ \dots [\alpha]_D = + 223^\circ$ .
8. 1 ccm von II + 3 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 3.47^\circ \dots [\alpha]_D = + 231^\circ$ .

Auch hier liegt das Maximum der Ablenkung beim Verhältniss von 1 Mol. Weinsäure auf ca. 4 Mol. KOH und 1–4 Mol. Uranyl nitrat; die Steigerung der Drehungsgrösse beträgt etwa das Zwanzigfache, wobei die Drehungsrichtung ungeändert bleibt.

Um zu entscheiden, wie in der Weinsäuremolekel die beiden Carboxylgruppen bei dieser Reaction mitwirken, wurde noch untersucht:

III. Der Weinsäuremonomethylester (Schmp. 75–76°):  
 1.93 g in 10 ccm.

0. 1 ccm von III mit Wasser auf 20 ccm verdünnt; also hier, wie nachstehend,  
 $c = 0.965$  und  $l = 2$  dem,  $\alpha_D = + 0.35^\circ \dots [\alpha]_D = + 18^\circ$ .
1. 1 ccm von III + 2 ccm KOH, mit Wasser auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 0.62^\circ \dots [\alpha]_D = + 32^\circ$ .
2. 1 ccm von III + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 0.44^\circ \dots [\alpha]_D = + 23^\circ$ .
3. 1 ccm von III + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 2.00^\circ \dots [\alpha]_D = + 104^\circ$ .
4. 1 ccm von III + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 4.48^\circ \dots [\alpha]_D = + 232^\circ$ .
5. 1 ccm von III + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 3.38^\circ \dots [\alpha]_D = + 175^\circ$ .
6. 1 ccm von III + 3 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 4.04^\circ \dots [\alpha]_D = + 209^\circ$ .

Die Verhältnisse bei dem Weinsäuremonomethylat sind ganz analog wie bei der freien Weinsäure: nur ist die Steigerung geringer, etwa das 13-fache.

IV. Chinasäure: Von käuflicher Chinasäure wurden 19.2 g pro 100 ccm gelöst.

0. von IV wurde 1 ccm auf 20 ccm mit Wasser verdünnt, daher hier, wie nachstehend,  $c = 0.96$ ,  $l = 2$  dem.  $\alpha_D = - 0.79^\circ \dots [\alpha]_D = - 41^\circ$ .
1. 1 ccm von IV + 2 ccm KOH, mit Wasser auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 0.79^\circ \dots [\alpha]_D = - 41^\circ$ .
2. 1 ccm von IV + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 1.15^\circ \dots [\alpha]_D = - 59.9^\circ$ .
3. 1 ccm von IV + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 1.27^\circ \dots [\alpha]_D = - 66.2^\circ$ .
4. 1 ccm von IV + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 1.55^\circ \dots [\alpha]_D = - 80.9^\circ$ .

5. 1 ccm von IV + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -1.42^\circ \dots [\alpha]_D = -74^\circ$
6. 1 ccm von IV + 3 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -1.69^\circ \dots [\alpha]_D = -88.2^\circ$
7. 1 ccm von IV + 4 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -1.96^\circ \dots [\alpha]_D = -102^\circ$

Bei weiterem Alkalizusatz bilden sich unlösliche Fällungen.

Es tritt also auch bei der Chinasäure eine Steigerung der Drehung auf.

V. *l*-Mandelsäure: 15.2 g *l*-Mandelsäure pro 100 ccm gelöst.

0. 1 ccm von V mit Wasser auf 20 ccm verdünnt,  $c = 0.76$ ,  $l = 2$  dcm,  
 $\alpha_D = -2.30^\circ \dots [\alpha]_D = -151.3^\circ$
1. 1 ccm von V + 2 ccm KOH, auf 20 ccm verdünnt:  
 $\alpha_D = -1.68^\circ \dots [\alpha]_D = -110.5^\circ$
2. 1 ccm von V + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -3.54^\circ \dots [\alpha]_D = -227.0^\circ$
3. 1 ccm von V + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -4.30^\circ \dots [\alpha]_D = -282.9^\circ$
4. 1 ccm von V + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -5.12^\circ \dots [\alpha]_D = -337^\circ$
5. 1 ccm von V + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -4.22^\circ \dots [\alpha]_D = -278^\circ$
6. 1 ccm von V + 3 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -4.75^\circ \dots [\alpha]_D = -313^\circ$

Die Mandelsäure zeigt in Bezug auf die Grösse der Drehungszunahme eine Analogie mit der ebenfalls einbasischen Chinasäure; bei beiden wird der Werth für die spec. Drehung nur um das zweieinhalbfache gesteigert; im Uebrigen tritt das Maximum auch hier bei nahezu demselben Verhältniss ein, wie für die Säuren I—III.

Es sei noch angefügt, dass *i*-Äpfelsäure, *i*-Mandelsäure, sowie Mesoweinsäure auch unter Zuhilfenahme der alkalischen Uranylsalzlösung ihre Inaktivität nicht ändern.

Um nun noch weiter zu constatiren, ob zum Eintritt der Wirkung des Uranylsalzes eine freie Hydroxylgruppe erforderlich ist, wurden untersucht: *d*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure, sowie *d*-Amylessigsäure.

VI. *d*-Chlorbernsteinsäure: 15.2 g der Säure, gelöst in 100 ccm.

0. 1 ccm von VI wurde mit  $H_2O$  auf 20 ccm verdünnt, also  $c = 0.76$ ,  $l = 2$  dcm.  
 $\alpha_D = +0.31^\circ \dots [\alpha]_D = +20.4^\circ$
1. 1 ccm von VI + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +0.31^\circ \dots [\alpha]_D = +20.4^\circ$

2. 1 ccm von VI + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranylnitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = + 0.30^\circ \dots [\alpha]_D = + 19.1^\circ$

VII. *l*-Brombernsteinsäure: 18.0 g der Säure wurden pro 100 ccm gelöst.

0. 1 ccm von VII wurde mit Wasser auf 20 ccm verdünnt, daher  $c = 0.90$ ,  
 $l = 2$  dem.  $\alpha_D = - 0.64^\circ \dots [\alpha]_D = - 35.6^\circ$
1. 1 ccm von VII + 5 ccm Uranylnitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 0.60^\circ \dots [\alpha]_D = - 33.3^\circ$
2. 1 ccm von VII + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranylnitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 0.48^\circ \dots [\alpha]_D = - 26.7^\circ$

VIII. *d*-Amylessigsäure: Da die letztere Säure in Wasser schwer löslich ist, so wurden alkoholische Lösungen verwandt. 2.6 g der Säure wurden mit 1 ccm KOH versetzt und mit 50 proc. Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt.

0. 2 ccm von VIII + 18 ccm gewöhl. (96 proc.) Alkohol, daher  $c = 1.3$ ,  
 $l = 2$  dem.  $\alpha_D = + 0.25^\circ \dots [\alpha]_D = + 9.6^\circ$
1. 2 ccm von VIII + 2 ccm Uranylnitrat + 16 ccm Alkohol:  
 $\alpha_D = + 0.25^\circ \dots [\alpha]_D = + 9.6^\circ$
2. 2 ccm von VIII + 0.5 ccm KOH + 5 ccm Uranylnitrat + 12.5 ccm Alkohol:  
 $\alpha_D = + 0.25^\circ \dots [\alpha]_D = + 9.6^\circ$

Aus den Beispielen VI bis VIII ist ersichtlich, dass bei Abwesenheit der Hydroxylgruppe — statt einer Steigerung — entweder eine Abnahme oder ein Constantbleiben der Drehung auftritt, trotzdem die alkalische Uranylnitratlösung in wechselnden Mengen zugefügt worden war.

Es erübrigte noch, die Frage zu lösen, wie diese Aenderung der Drehungsgrösse von dem Lösungsmittel, bzw. von dem Dissoziationsgrade der Säuren abhängt. Zu diesem Zweck wurden alkoholische Lösungen polarisirt. Der Arbeitsmodus, sowie die angewandten Ingredientien: active Säurelösung, Lösung des Kalihydrats, sowie Lösung des Uranylnitrats — waren genau dieselben, wie bei allen vorhergehenden Versuchen I—VII, nur wurde, statt mit Wasser, mit gewöhnlichem (96 proc.) Alkohol aufgefüllt.

IX. *l*-Aepfelsäure.

0. Von I wurde 1 ccm mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt:  
 $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dem.  $\alpha_D = \text{ca.} - 0.01^\circ \dots [\alpha]_D = - 0.8^\circ$
1. 1 ccm von I + 5 ccm Uranylnitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 0.91^\circ \dots [\alpha]_D = - 70^\circ$
2. 1 ccm von I + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranylnitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = - 3.51^\circ \dots [\alpha]_D = - 270^\circ$

3. 1 ccm von I + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -6.02^\circ \dots [\alpha]_D = -463^\circ$
4. 1 ccm von I + 2 ccm KOH + 10 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -5.80^\circ \dots [\alpha]_D = -447^\circ$

Der Vergleich der unter I tabellirten Resultate mit den vorstehenden ergibt eine praktisch vollständige Uebereinstimmung des Verhaltens in wässriger und alkoholischer Lösung.

#### X. Weinsäure.

0. 1 ccm von II mit Alkohol auf 20 ccm:  $c = 0.75$ ,  $l = 2$  dcm.  
 $\alpha_D = +0.10^\circ \dots [\alpha]_D = +6.6^\circ$
1. 1 ccm von II + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +0.94^\circ \dots [\alpha]_D = +62.6^\circ$
2. 1 ccm von II + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +1.69^\circ \dots [\alpha]_D = +113.4^\circ$
3. 1 ccm von II + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +2.51^\circ \dots [\alpha]_D = +173.8^\circ$

Auch hier tritt eine Steigerung auf; wenn auch die absoluten Werthe für die Drehung verändert sind, so beträgt die relative Steigerung ebenfalls mehr, als das zwanzigfache des ursprünglichen Werthes.

Ein analoges Verhältniss beobachtet man auch für die

#### XI. Chinasäure.

0. 1 ccm von IV mit Alkohol auf 20 ccm:  $c = 0.96$ ,  $l = 2$  dcm.  
 $\alpha_D = -0.73^\circ \dots [\alpha]_D = -38^\circ$
1. 1 ccm von IV + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -1.14^\circ \dots [\alpha]_D = -59.4^\circ$
2. 1 ccm von IV + 2 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -1.56^\circ \dots [\alpha]_D = -81.3^\circ$

Dass bei den hydroxylfreien activen Säuren, die demnach keine Drehungszunahme aufweisen, das gleiche auch für alkoholische Lösungen gilt, illustriren die folgenden Messungen.

#### XII. *d*-Chlorbernsteinsäure.

0. Von Säurelösung VI wurde 1 ccm mit 96-proc. Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt:  
 $c = 0.76$ ,  $l = 2$  dcm.  $\alpha_D = +0.68^\circ \dots [\alpha]_D = +44.7^\circ$
1. 1 ccm von VI + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +0.58^\circ \dots [\alpha]_D = +38.2^\circ$
2. 1 ccm von VI + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = +0.34^\circ \dots [\alpha]_D = +22.4^\circ$

#### XIII. *l*-Brombernsteinsäure.

0. Von VII wurde 1 ccm mit 96-proc. Alkohol auf 20 ccm verdünnt:  
 $c = 0.9$ ,  $l = 2$  dcm.  $\alpha_D = -1.00^\circ \dots [\alpha]_D = -55.6^\circ$

1. 1 ccm von VII + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -0.75^\circ \dots [\alpha]_D = -41.7^\circ$
2. 1 ccm von VII + 1 ccm KOH + 5 ccm Uranyl nitrat, mit Alkohol auf 20 ccm:  
 $\alpha_D = -0.51^\circ \dots [\alpha]_D = -28.3^\circ$

Für beide Säuren tritt eine deutliche Abnahme der Drehungsgrösse auf, also die umgekehrte Erscheinung, wie für die Hydroxysäuren; auch im Fall VIII, für die *d*-Amylessigsäure, hatten wir in alkoholischer Lösung keine Drehungssteigerung constatiren können.

Was nun die Ursache für das erörterte Verhalten der activen Oxycarbonsäuren betrifft, so liegt es nahe, an die ähnlichen Erscheinungen bei Zusatz von Borsäure- und Antimon-Verbindungen sich erinnernd, die Bildung von complexen Salzen der Hydroxysäuren mit dem Uranyl voraussetzen; trotzdem ich dieser Frage experimentell noch nicht nahe getreten bin, sondern sie im Zusammenhange mit dem Verhalten der Zucker gegen die Uranylsalze studiren werde, so erscheint die obengeänderte Ansicht um so wahrscheinlicher, als thatsächlich andere optisch active Säuren mit Leichtigkeit solche Uranylsalze liefern, wie z. B. Camphersäure, Camphoronsäure u. a., die ihrer Schwerlöslichkeit wegen für die vorliegende Untersuchung nicht geeignet waren. Gleichfalls einer ferneren Mittheilung vorbehalten bleibt das Studium der Rolle der Concentration, da ich bisher, in specieller Anpassung an meine persönlichen Zwecke, nur sehr geringe Concentrationen einer Durchmusterung unterworfen habe.

In Kürze zusammengefasst, ergiebt die vorstehende Untersuchung Folgendes:

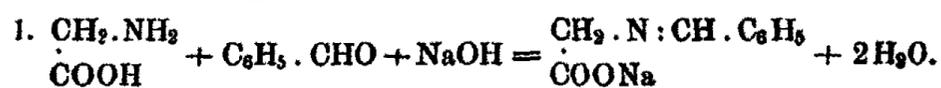
1. Alkalische Uranylsalzlösung ruft sowohl in wässrigen als auch alkoholischen Lösungen eine erhebliche Steigerung der Drehung optisch activer Säuren hervor;
2. Diese Steigerung ist gebunden an das gleichzeitige Vorhandensein einer freien Hydroxylgruppe in der Säure, — sie ist
3. am höchsten, wenn auf eine Molekel der Oxysäure (z. B. Oxydicarbonsäure) mindestens eine Molekel Uranylsalz und die zur Neutralisirung der Carboxylgruppen, sowie der mit diesem Uranylrest verbundenen Säuremenge erforderliche Quantität Alkali (d. h. ca. 4 Molekeln) vorhanden ist.

Riga, Polytechnikum, 7. November 1897.

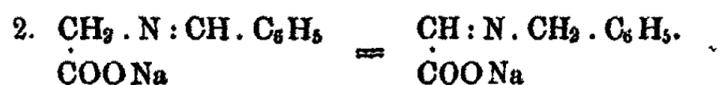
510. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine anscheinend allgemeine Reaction der  $\alpha$ -Amidosäuren von der Formel  $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ .

(Eingegangen am 1. December).

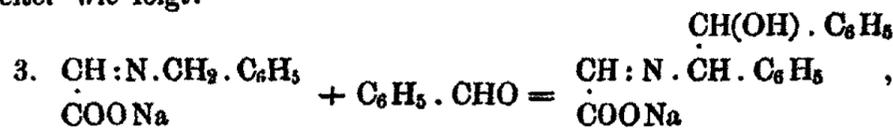
In meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> über die Diphenyloxäthylaminbasen habe ich deren Bildung aus Benzaldehyd und Glycocoll in alkalischer Lösung durch die folgenden Reactionsphasen ausgedrückt:



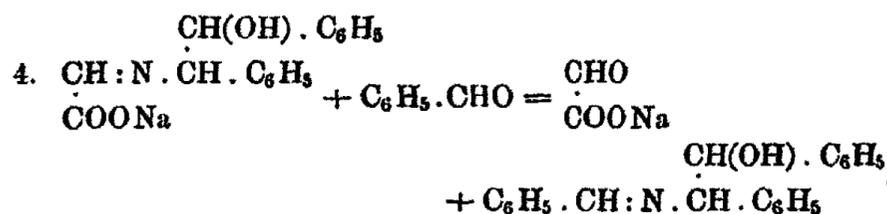
Durch die überschüssige Natronlauge findet dann die Umlagerung statt:



Das Natriumsalz dieser Benzylaminglyoxylsäure condensirt sich weiter wie folgt:



und dieser letztere Körper wird endlich durch ein drittes Molekül Benzaldehyd zersetzt:



Der Effect dieser Reaction ist also der, dass der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} < \\ \text{NH}_2 \end{array}$  im Glycocoll durch den Benzaldehyd die Amidogruppe und das Wasserstoffatom entzogen wird und die dadurch frei werdenden Affinitäten durch ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom gesättigt werden.

Diese Gruppe findet sich aber nicht nur im Glycocoll vor, sondern in allen Glycocollabkömmlingen von der allgemeinen Formel:



desgleichen in den primären Aminbasen der Formel  $\begin{array}{c} R \\ R_1 > \end{array} CH \cdot NH_2$  sowie den  $\beta$ -,  $\gamma$ -, etc. Amidosäuren, ferner in den Aldehydammoniaken und dem Formamid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1527.

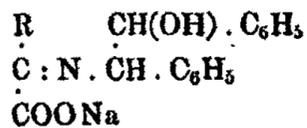
Ich habe nun die Absicht, die angeführten Körperklassen in Bezug auf ihr Reaktionsvermögen in dem angegebenen Sinne zu untersuchen und kann heute bereits Mittheilung machen über die Resultate, die ich in dieser Hinsicht bei der Asparaginsäure, dem Leucin und dem Tyrosin erhalten habe.

Die drei Amidosäuren wurden in derselben Weise mit Benzaldehyd in alkoholischer Natronlösung in der Kälte stehen gelassen, wie früher das Glycocoll. Aus den klaren, hellgelb gefärbten Lösungen schieden sich bereits nach 2 Tagen, bei Leucin und Tyrosin erst nach mehreren Tagen prachtvolle, glänzende Nadeln ab, die schon äusserlich die grösste Aehnlichkeit zeigten mit den früher aus dem Glycocoll erhaltenen Nadeln.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden an der Pumpe abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und dann aus Alkohol krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten wie die Substanz aus Glycocoll den Schmp.  $131^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure spaltete sich Benzaldehyd ab, und aus der von Benzaldehyd befreiten Lösung schied sich auf Zusatz von Ammoniak eine feste weisse Base ab. Die aus der Asparaginsäure und dem Leucin erhaltenen Basen wurden einer genaueren Prüfung unterworfen. Beide Basen wurden in Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure gelöst. Aus der Lösung schieden sich in beiden Fällen die mir wohlbekannten sechseitigen Täfelchen ab, welche aus der Lösung herausgenommen und abgepresst, alsbald verwitterten, also genau wie das salzsaure Salz des Isodiphenyl-oxäthylamins. Aus den so rein erhaltenen salzsauren Salzen stellte ich mir noch die freien Basen dar und fand ihre Schmelzpunkte bei  $129-130^{\circ}$ , sodass an einer Identität dieser Basen mit der aus Glycocoll gewonnenen nicht zu zweifeln ist. Von der aus Tyrosin entstandenen Verbindung, die wie die anderen bei  $131^{\circ}$  schmolz, stand mir bis jetzt nicht genügend zur Verfügung, um die daraus zu erhaltende Base zu untersuchen, trotzdem scheint mir ihre Identität mit den Verbindungen aus Glycocoll, Asparaginsäure und Leucin ausser Frage.

Ausser durch die Zeitdauer unterscheiden sich die Reactionen der untersuchten Amidosäuren auch bezüglich der Ausbeute an der entstehenden Verbindung. Die grösste Menge wird erhalten aus dem Glycocoll und der Asparaginsäure. Geringer sind die Mengen bei Leucin und Tyrosin. Die aus 11 g Asparaginsäure nach 3 Tagen abgeschiedene Menge Substanz betrug 7.8 g. Seitdem konnte ich weitere 4 g gewinnen und die Abscheidung ist auch heute noch nicht recht zu Ende.

Auf Grund der Eingangs erwähnten Gleichungen geht der Bildung des schwerlöslichen Benzylidenisodiphenyloxäthylamins die Bildung von Körpern der allgemeinen Formel



voraus. Dass dem so ist, konnte ich bei dem Reaktionsgemisch von Leucin und Benzaldehyd, welches schon einige Tage gestanden hatte, ohne etwas abzuscheiden, zeigen. Ich versetzte etwas von der Lösung mit verdünnter Salzsäure und erwärmte, trennte von Benzaldehyd und Benzoësäure und versetzte schliesslich die Lösung mit Ammoniak, worauf sich feste Base abschied, ein Zeichen, dass die Amidogruppe schon theilweise vom Leucin abgetrennt war. Den nächsten Tag hatte sich eine grössere Menge der Benzylidenverbindung abgeschieden.

Sehr merkwürdig ist es, dass bei allen diesen Reactionen die Bildung der Isodiphenyloxäthylaminbase in den Vordergrund tritt, während bei der Reduction des Benzoïnoxims und Benzilmonoxims das Umgekehrte der Fall ist. Bei der Asparaginsäure habe ich auch das Salz der isomeren, bei 163° schmelzenden Base abscheiden können. Da die Benzylidenverbindung dieser Base in Alkohol viel leichter löslich ist, so ist es nicht ausgeschlossen, dass sich davon in der Reactionsflüssigkeit noch nachweisen lassen wird.

Ist die oben dargelegte Ansicht richtig, so müssen sich die Reste der angewandten Amidosäuren in Form der zugehörigen Ketonsäuren in den alkalischen Laugen vorfinden. So dürften aus der Asparaginsäure die Oxallessigsäure resp. ihre Spaltungsproducte, aus dem Leucin die Ketonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  und aus dem Tyrosin die *p*-Oxyphenylbrenztraubensäure zu erwarten sein. Sobald die Abscheidung der Benzylidenverbindung einigermaassen zu Ende ist, werde ich die betreffenden Ketonsäuren zu isoliren suchen. Bei der leichten Condensationsfähigkeit der  $\alpha$ -Ketonsäuren mit Aldehyden muss man sich freilich auch auf das Erscheinen von Condensationsproducten gefasst machen.

Durch die hier mitgetheilten Resultate wird, wie mir scheint, auch die Reactionsfolge bei der Bildung der früher beschriebenen Benzylidenverbindung der Phenyl- $\alpha$ -amidomilchsäure<sup>1)</sup> klar; d. h. bei ihrer Bildung tritt zuerst die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Glycocolls und dann die  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit dem Aldehyd in Reaction und nicht etwa umgekehrt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 284, 36. Anm.: Neuerdings habe ich auch die stereoisomere Amidosäure aufgefunden.

Ferner wird auch der früher<sup>1)</sup> von mir beobachtete Uebergang derselben Substanz zum Isodiphenyloxäthylamin klar. Als Rest der Amidosäure muss sich in diesem Falle die folgende Säure:  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot COOH$  vorfinden, deren Vertreter in der Fettreihe:  $CH_2(OH) \cdot CO \cdot COOH$  durch W. Will<sup>2)</sup> bekannt geworden ist.

Die oben angenommenen Zwischenproducte von den Amidosäuren zur Base dürften sich wohl schwerlich aus dem Reactionsgemisch isoliren lassen, dagegen soll versucht werden, durch Einwirkung von Benzylamin auf  $\alpha$ -Ketonsäuren, sei es die ersten Producte zu fassen, oder aber neue Belege für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht zu erhalten.

Die Untersuchung wird nach verschiedener Richtung fortgesetzt.  
Strassburg i. E., November 1897.

#### 511. Ernst Täuber und Franz Walder: Ueber Bismarckbraun. II.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 1. December 1897.)

Nach Veröffentlichung unserer jüngst gemachten Mittheilung über Bismarckbraun<sup>3)</sup> erhielten wir Kenntniss von einer Untersuchung von H. Kühle über den gleichen Gegenstand, die in Heidelberg auf Veranlassung von L. Gattermann ausgeführt und ebendort im Jahre 1895 als Doctor-Dissertation erschienen war.

In dieser Abhandlung ist zunächst die synthetische Darstellung reinen Triamidoazobenzols auf demselben Wege beschrieben, den auch wir eingeschlagen haben, ferner gelangt Kühle, ebenso wie wir, zu der Ansicht, dass das Triamidoazobenzol nur ein untergeordneter Bestandtheil der verschiedenen Handelsmarken von Bismarckbraun sei, eine Ansicht, die kürzlich auch von R. Möhlau und L. Meyer<sup>4)</sup> ausgesprochen wurde, und endlich betrachtet Kühle als wesentlichsten Bestandtheil des Bismarckbrauns einen Farbstoff, den er auf Grund einer nicht sehr überzeugenden Beweisführung als Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anspricht. Kühle hat nämlich einerseits die vom Triamidoazobenzol durch Auskochen mit Wasser befreite Bismarckbraunbase in heissem Alkohol gelöst, die Lösung fractionirt mit Salzsäuregas gefällt und dabei ein salzsaures Salz erhalten, welches als wesentlich einheitlich betrachtet, aber nicht in analysenreine Form

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1866.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 401.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2111 ff.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 2203 ff.

gebracht wurde; andererseits hat er durch Kuppelung von *m*-Bisdiazo-benzolchlorid mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin in wässriger Lösung einen Farbstoff dargestellt, der gleichfalls weder in der Form eines Salzes, noch in der Form der Base analysenrein gewonnen wurde, und den er auf Grund seiner Synthese als salzsaures *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anspricht. Beide Farbstoffe werden, wegen ihres übereinstimmenden Aussehens und Verhaltens gegenüber der ungebeizten Baumwolle, für identisch erklärt.

An diesem Beweise ist zunächst auszusetzen, dass beide verglichenen Producte nicht analysirt worden sind, ferner, dass die Synthese des zweiten Farbstoffs nicht unbedingt dazu berechtigt, denselben als *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin anzusehen; denn bei der Kuppelung in salzsaurer Lösung ist die Wanderung einer Diazogruppe durchaus nicht völlig ausgeschlossen. Endlich scheint es uns nicht gerechtfertigt, die Identität zweier Farbstoffe allein aus ihrem Aussehen und ihrem gleichartigen Verhalten der Baumwollfaser gegenüber zu folgern.

Wir haben daher, nachdem wir, ohne Kenntniss der Kückleschen Arbeit, aus dem Bismarckbraun die Base eines Disazofarbstoffs in krystallisirter, analysenreiner Form dargestellt und auch festgestellt hatten, dass dieser Disazofarbstoff den Hauptbestandtheil des rohen Bismarckbrauns bilde, kein Bedenken getragen, unsere Untersuchung in der früher bezeichneten Richtung fortzusetzen, und sind heute in der Lage, den Beweis dafür zu erbringen, dass der fragliche Farbstoff in der That *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin ist. Der Beweis wurde dadurch geführt, dass das beiderseitig diazotirte *m*-Phenylendiamin mit *m*-Phenylendiaminbase bei Gegenwart eines Ueberschusses von Soda gekuppelt und aus dem Product die früher aus Bismarckbraunbase durch Extraction mit Benzol gewonnene Farbbase in reiner, krystallisirter Form isolirt wurde.

Bei dieser Synthese war der Wanderung einer Diazogruppe von vornherein vorgebeugt, weil die Kuppelung in alkalischer Lösung vorgenommen wurde. Hier konnte nur entweder, erstens, eine vollkommene oder theilweise Zerstörung der Diazoverbindung eintreten, wobei entweder gar kein Farbstoff oder sauerstoffhaltige Producte entstanden wären, oder zweitens, es konnten Diazoamidverbindungen entstehen, oder endlich es konnte das *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin gebildet werden.

Dagegen war die Bildung eines Isomeren des *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamins vollkommen ausgeschlossen.

Der Versuch ergab, dass die Reaction der Hauptsache nach unter Bildung des in dem Bismarckbraun aufgefundenen, sauerstofffreien Disazofarbstoffs verläuft, wodurch der sichere Beweis seiner Constitution erbracht ist. Neben dieser Hauptreaction scheinen in

untergeordnetem Maasse auch die anderen angedeuteten Reactionen stattzufinden.

Wir wollen nicht unterlassen hinzuzufügen, dass uns die Kuppelung des Bisdiazobenzolchlorids mit salzsaurem *m*-Phenylendiamin einen Farbstoff lieferte, aus dem gleichfalls in guter Ausbeute (60—70 pCt.) reines Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin erhalten wurde.

#### Synthese des Phenyl-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamins.

80 cm rauchender Salzsäure wurden mit etwa der 5-fachen Gewichtsmenge Eis verdünnt, mit einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer Lösung von 15 g Natriumnitrit in kaltem Wasser versetzt, sodass eine stark salzsaure Lösung von salpetriger Säure erhalten wurde. In diese Lösung wurde sodann eine kalte Lösung von 9 g salzsaurem *m*-Phenylendiamin, die noch mit 10 cm starker Salzsäure versetzt war, unter Umrühren rasch eingegossen. Dadurch wurde eine hellgelbe Lösung von *m*-Bisdiazobenzolchlorid erhalten, die, wie der Geruch erkennen liess, noch eine reichliche Menge von unverbrauchter salpetriger Säure enthielt. Diese Flüssigkeit wurde nach 5 Minuten in eine mit Eis gut gekühlte Auflösung von 11 g *m*-Phenylendiaminbase und 200 g krystallisirter Soda in ca. 3 L Wasser unter gutem Umrühren portionenweise eingetragen, und zwar wurde mit erneutem Zusatz stets so lange gewartet, bis der reichlich auftretende Schaum, der, seiner Menge nach zu urtheilen, nicht nur aus Kohlensäure bestehen, sondern wohl auch Stickstoff enthalten mochte, wieder verschwunden war, damit jedes Mal eine sofortige Durchmischung der beiden Flüssigkeiten stattfinden konnte.

Es wurde hierbei ein kaffeebrauner Niederschlag erhalten, der abfiltrirt, gewaschen und dann, zur Zerstörung etwa darin enthaltener Diazoamidoverbindung, mit schwacher Sodalösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht wurde. Die hierbei stattfindende, deutliche, wenn auch schwache und bald verschwindende Schaumbildung liess erkennen, dass in der That eine gewisse Menge Diazoamidoverbindung vorhanden war. Der harzig zusammengeballte Niederschlag wurde dann abfiltrirt, gewaschen, mit sehr verdünnter, warmer Salzsäure fast ohne Rückstand in Lösung gebracht, und die kalt filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt. Die isolirte rostgelbe Farbstoffbase wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und sodann erschöpfend mit Benzol extrahirt. Ihr Gewicht betrug annähernd 10 g. Sie löste sich zum bei weitem grössten Theil in Benzol. Die Benzollösung ergab beim Erkalten die früher aus Vesuvinbase erhaltenen, bräunlichgelben Krystalle vom Schmp.  $118^{\circ}$ , welche beim Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Phenol und Benzol in die dunklere, bei  $136^{\circ}$  schmelzende, Krystallphenol enthaltende Form übergangen.

Analyse der bei 118° schmelzenden Substanz:

Ber. für  $(C_{18}H_{18}N_6)_3 + (C_6H_6)_3$ .

Procente: C 66.33, H 5.53.

Gef. » » 66.10, » 5.75.

Es ist somit festgestellt, dass der Hauptbestandtheil des Bismarckbrauns Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamin ist, dass ferner gewisse, geringe Mengen Triamidoazobenzol darin vorkommen und dass endlich noch eine oder mehrere in Benzol unlösliche Basen darin enthalten sind.

Die Untersuchung dieses benzolunlöslichen Theils, welcher, in Anbetracht der bei der Bildung des Farbstoffs gewöhnlich auftretenden Stickstoffentwicklung, sauerstoffhaltig sein dürfte, haben wir in Angriff genommen.

Mit der Darstellung der in der ersten Mittheilung aufgeführten Isomeren des Phenylen-*m*-Disazo-*m*-Phenylendiamins ist Hr. C. Eiermann beschäftigt.

#### 512. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ueberuransäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 29. November.)

Ueberuransäure und ihre Salze sind von Fairley<sup>1)</sup> dargestellt und untersucht worden. Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Fairley, dass für Ueberuransäure zwei Formeln möglich sind:  $UO_4$  und  $(UO_3)_2UO_6$ ; für ihre Salze empfiehlt er auch folgende Formeln: 1.  $(R_2O)_2UO_4$  und  $R_2O_2(UO_4)_2$  oder 2.  $(R_2O)_3UO_6$ ,  $R_2O \cdot UO_3 \cdot UO_6$ . Mendelejeff<sup>2)</sup> giebt den ersteren Formeln den Vorzug. In dieser Notiz wollen wir einige Thatsachen mittheilen, die nach unserer Meinung die Auffassung Mendelejeff's unterstützen, dass Ueberuransalze eigentlich die Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit  $UO_4$  vorstellen.

Um die Frage über die Constitution der Ueberuransalze zu entscheiden, stellten wir die von Fairley dargestellten Salze und einige andere dar: Lithiumsalz, zwei Baryumsalze, Calciumsalz u. s. w.

Dem thatsächlichen Material wollen wir gleich die Gründe vorschicken, die uns für die erwähnte Auffassung Mendelejeff's zu sprechen scheinen.

Wenn wir Mendelejeff's Formeln als richtig annehmen, so ist es erstens wahrscheinlich, dass es gelingen wird, die Ueberuransalze in Peroxyde der Metalle und freies  $UO_4$  zu spalten durch Einwirkung

<sup>1)</sup> Fairley, Journ. of The Chem. Soc. 1877, I, 125.

<sup>2)</sup> Grundlagen der Chemie, 6. russ. Aufl., S. 629.

solcher Körper, die weder starke Säuren noch starke Basen sind, zudem nicht weiter oxydirt werden können. Wirklich rufen wir diese Spaltung der Ueberuransalze durch Einwirkung von Aluminiumoxydhydrat hervor.

Zweitens glaubten wir, dass bei Einwirkung von Kohlensäure, welche auf Uransäure nicht einwirkt, auf unlösliche Ueberuransalze (z. B. Baryumsalz) sich Wasserstoffhyperoxyd und doppelkohlensaure Salze, neben freiem  $UO_4$ , bilden müssten. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Drittens, wenn der Ueberuransäure die Formel  $UO_4$  zukommt, so ist die Bildung auch solcher Salze möglich, in denen die Basen als Oxyde enthalten sind; solche Salze nach der Formel  $(RO)_2UO_4$  haben wir auch erhalten.

Jetzt wollen wir zum experimentellen Theile unserer Untersuchung übergehen.

Das Salz,  $(Na_2O_2)_2UO_4 + 8H_2O$ .

Dieses Salz wurde nach Fairley's Angaben bereitet. Es bildet ein krystallinisches gelbes Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop untersucht, erwiesen sich die Krystalle als isotrop und dem regulären Systeme angehörig. Die verdünnten Säuren, Schwefel-, Salz-, Essig- und Bernstein-Säure, spalten aus dem Salze Wasserstoffhyperoxyd ab.

Bei wiederholtem Schütteln der Lösung einer abgewogenen Menge dieses Salzes mit Aluminiumhydroxyd bis die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kein Wasserstoffhyperoxyd mehr enthielt, zeigte sich, dass im Filtrate sich  $\frac{2}{3}$  derjenigen Menge Wasserstoffhyperoxyd befanden, die sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe Salz bildet. Zugleich entsteht freie Ueberuransäure, was sich durch Farbenänderung des zuerst gebildeten, orangefarbenen Niederschlags kennzeichnet. Das Filtrat reagirt alkalisch und enthält Aluminium (als Natriumaluminat). Wir fanden, dass im Filtrate 10.95 pCt. Wasserstoffhyperoxyd vom Gewicht des angewandten Salzes enthalten sind, während im Niederschlage 5.65 pCt. Wasserstoffhyperoxyd als  $UO_4$  bleiben; die Gesamtmenge des bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Wasserstoffhyperoxyds beträgt 16.88 pCt. Diese Verhältnisse zeigen, dass bei Einwirkung von  $Al_2(OH)_6$  wirklich die Spaltung des Salzes in  $2(Na_2O_2)$  und  $UO_4$  stattfindet, und dass dieses Salz die Zusammensetzung  $(Na_2O_2)_2 \cdot UO_4$  hat.

Das Lithiumsalz,  $Li_2O_2(UO_4)_2 + 8H_2O$ , haben wir erhalten bei der Einwirkung von Lithiumhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd auf Urannitrat. Aus der orangegelben Lösung fällt Alkohol das Lithiumsalz in kleinen hellgelben Krystallen. Die Krystalle bilden kurze Prismen, sind isotrop und gehören somit zum regulären oder tetra-

gonalen Systeme. Die Analyse des über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: U 60.15, Li 1.75,  $\text{H}_2\text{O}_2$  12.78.

Gef. » » 60.76, 60.56, » 2.16, 2.14, » 12.44, 12.5.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure spaltet dieses Salz Wasserstoffhyperoxyd (12.5 pCt.) ab. Wird die Lösung des Salzes mit Aluminiumhydroxyd wiederholt geschüttelt, so spaltet es sich dabei, wie das Natriumsalz, nur befindet sich im Filtrate  $\frac{1}{3}$  derjenigen Menge von Wasserstoffhyperoxyd, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure bilden kann. Dieses Verhalten war vorausszusehen, wenn man das Lithiumsalz als die Verbindung eines Moleküls  $\text{Li}_2\text{O}_2$  mit zwei Molekeln  $\text{UO}_4$  auffasst; dann muss  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in die Lösung übergehen und  $2\text{UO}_4$  im Niederschlage bleiben. Wir fanden in der Lösung 3.8 pCt. Wasserstoffhyperoxyd, während aus dem Niederschlage 7.62 pCt. Wasserstoffhyperoxyd erhalten wurden; mit Schwefelsäure lässt sich aus dem Salze 12.5 pCt. Wasserstoffhyperoxyd erhalten. Das Lithiumsalz,  $(\text{Li}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$ , ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure Salz über. Um dieses Salz zu erhalten, liessen wir Lithiumhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd auf Urannitrat einwirken. Alkohol fällt aus der Lösung ein rothes krystallinisches Salz, das sich über Schwefelsäure unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Das Ammoniumsalz,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2(\text{UO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , haben wir nach Fairley's Angaben erhalten. Nach der Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd auf Urannitrat wird das Salz durch Alkohol gefällt. Es ist krystallinisch und hellgelb gefärbt. Aluminiumoxydhydrat spaltet daraus Wasserstoffsperoxyd ab. Um diese Zusammensetzung des Ammoniumsalzes anzunehmen, muss man die Existenz des Ammoniumperoxyds zulassen. Dieses ist im freien Zustande unbekannt, und Versuche Fairley's, es zu erhalten, sind nicht gelungen. Doch kann man dessen Existenz annehmen, da Ammoniumhydrat zum Wasserstoffsperoxyd sich ebenso verhält, wie fixe Alkalien. Wenn man Ammoniumhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd-Lösungen zusammenmischt, entwickelt sich anfangs langsam, dann energisch Gas, welches sich als Sauerstoff erwiesen hat; ausserdem entsteht, wie Schönbein nachgewiesen hat, Ammoniumnitrit. Dieses Verhalten des  $\text{NH}_3$  zum Wasserstoffsperoxyd zeigt, dass anfangs Ammoniumhydroxyd sich bildet, welches sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. In der Voraussetzung, dass substituirte Ammoniake leichter Peroxyde bilden würden, liessen wir auf Tetraäthylammoniumhydroxyd Wasserstoffsperoxyd einwirken. Eine bis zur Krystallisation concentrirte Tetraäthylammoniumhydroxydlösung wurde mit ätherischer Wasserstoffsperoxyd-Lösung geschüttelt:  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird rasch absorhirt; es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd abspaltet. Diese

Verbindung ist äusserst unbeständig und zersetzt sich bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von reinem Sauerstoff; bei  $-19^{\circ}$  ist sie ziemlich haltbar. Das Verhalten des Tetraäthylammoniums zur ätherischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd erinnert an dasjenige von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd.

Das Baryumsalz  $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  haben wir durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum bekommen. Es bildet ein krystallinisches orangefarbenes Pulver. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die Krystalle als isotrop und gehören zum regulären und tetragonalen Systeme. Bei Einwirkung von Schwefelsäure spaltet das Salz Wasserstoffsperoxyd ab.

Die Analyse des über Schwefelsäure und Natronkalk getrockneten Salzes ergab:

Analyse: Ber. für  $(\text{BaO}_2)_2\text{UO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: U 30.53, Ba 34.86,  $\text{H}_2\text{O}_2$  12.97.

Gef. » » 30.32, » 35.24, » 12.80.

Wird das Salz in Wasser wiederholt mit Kohlensäure behandelt, so bildet sich einerseits Wasserstoffsperoxyd und Baryumbicarbonat, andererseits freie  $\text{UO}_4$ . Diese Zersetzung ist von einem scharfen Farbenwechsel des Niederschlags begleitet: die orange Farbe des Salzes geht mehr und mehr in eine gelbe über. Mit dem Einleiten von Kohlensäure wurde aufgehört, sobald die rein gelbe Farbe der Ueberuransäure erreicht war und das Filtrat Baryum nicht mehr enthielt. Das Filtrat enthielt  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge der Wasserstoffsperoxyds, welche entsteht, wenn das Salz mit Schwefelsäure zersetzt wird; aus dem Niederschlage erhält man  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge Wasserstoffsperoxyd.

#### Analytische Resultate:

Im Filtrate sind 8.35 pCt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthalten;

Aus dem Niederschlage beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen 4.19 pCt.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

Die Gesamtmenge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  beträgt 12.8 pCt.

Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, dass beim Behandeln des  $\text{UO}_4$  mit Kohlensäure keine Spur von Wasserstoffsperoxyd entsteht.

Das Baryumsalz  $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn die Lösung des Ammoniumsalses mit Baryumchlorid versetzt wird. Es ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der getrocknet ein gelbes krystallinisches Pulver bildet. Die Krystalle sind isotrop. Das Salz spaltet bei der Einwirkung von Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd ab.

Das über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Salz enthält:

Analyse: Ber. für  $\text{BaO}_2(\text{UO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: U 51.12, Ba 14.59,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10.86.

Gef. » » 51.44, » 14.87, » 10.78.

Auch dieses Salz haben wir mit Kohlensäure zersetzt. Dabei geht in Lösung  $\frac{1}{3}$  der Gesamtmenge von Wasserstoffsperoxyd, die beim Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure entsteht, was mit der Constitutionsformel dieses Salzes im Einklang steht.

Analytische Resultate:

$\text{H}_2\text{O}_2$  in der Lösung = 3.25 pCt.

$\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem Niederschlage = 6.87 pCt.

$\text{H}_2\text{O}_2$  beim Zersetzen des Salzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 10.78 pCt.

Das Calciumsalz  $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten beim Zusammenwirken der Salze  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$ . Es ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Die Krystalle stellen rhombische Prismen dar. Das Salz spaltet bei der Einwirkung von Schwefelsäure Wasserstoffsperoxyd ab. Es enthält:

Analyse: Ber. für  $(\text{CaO}_2)_2\text{UO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Procente: U 38.21,  $\text{H}_2\text{O}_2$  16.24.

Gef.     "     " 37.81,     " 16.14.

Das Kupfersalz. Die Lösung des Salzes  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$  giebt mit Kupfervitriol einen dunkelgrünen gelatinösen Niederschlag. Da im Filtrate kein Wasserstoffsperoxyd enthalten ist, so ist zu vermuthen, dass das Kupfersalz die Zusammensetzung  $(\text{CuO}_2)_2\text{UO}_4$  hat.

Die angeführten Reactionen beweisen zur Genüge, dass die löslichen Salze der Ueberuransäure durch Aluminiumhydroxyd und die unlöslichen durch Kohlensäure gespalten werden in  $\text{UO}_2$  und Superoxyde der Metalle (oder Wasserstoffsperoxyd).

Daher glauben wir, dass die Ueberuransalze die Verbindungen der Peroxyde der Metalle mit  $\text{UO}_4$  darstellen.

Um Salze der Ueberuransäure mit Metalloxyden zu bekommen, wählten wir die Nickel- und Blei-Salze. Diese Salze reagiren mit dem Natriumsalze der Ueberuransäure so, dass unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd die entsprechenden Salze dieser Metalle entstehen.

Das Nickelsalz haben wir erhalten, indem wir die Lösung des Salzes  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$  mit  $\text{NiSO}_4$  fällten. Es ist ein gelbgrüner gelatinöser Niederschlag. Das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd im Filtrate lässt darauf schliessen, dass sich ein Salz von der Zusammensetzung  $(\text{NiO})_2\text{UO}_4$  bildet: im Filtrate befindet sich ungefähr  $\frac{2}{3}$  derjenigen Menge Wasserstoffsperoxyd, welche sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure bildet; im Niederschlage bleibt ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Wasserstoffsperoxyds.

Das Bleisalz,  $(\text{PbO})_2\text{UO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{UO}_3$ , bildet einen orange-farbenen Niederschlag, der beim Zusammengiessen der Lösungen des Natriumsalzes  $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2\text{UO}_4$  und des essigsauren Bleis entsteht. Da-

bei bildet sich Wasserstoffsperoxyd, und es entwickelt sich Sauerstoff; doch hört die Sauerstoff-Entwicklung bald auf. Das Salz bildet ein dunkelorangees krystallinisches Pulver. Die Krystalle stellen kurze Prismen vor und sind isotrop; gehören also zum regulären oder tetragonalen Systeme. Mit Schwefelsäure giebt das Salz Wasserstoffsperoxyd. Bei dem vorsichtigen Zusatz verdünnter Essigsäure entsteht essigsaures Blei und  $UO_4$  und kein Wasserstoffsperoxyd. Ebenso entsteht kein Wasserstoffsperoxyd beim Einwirken von Kohlensäure.

Diese Thatsachen und die Analyse veranlassen uns, dem Salze die Formel  $(PbO)_2UO_4 + PbO \cdot UO_3$  zu geben.

Das über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Salz enthält:

Analyse: Ber. für  $(PbO)_2 \cdot UO_4 + PbO \cdot UO_3$ .

Procente: U 88.06, PbO 53.05,  $H_2O_2$  2.69.

Gef. » » 37.5, » 52.65, » 2.85.

Fast alle angeführten Salze entwickeln Ozon beim Zersetzen derselben mit starker Schwefelsäure.

Zur Unterstützung der angenommenen Formeln der Ueberuransalze vom Typus  $(R_2O)_2UO_3$  können wir noch folgende Thatsachen anführen. Mit den Peroxyden der Metalle, die nicht zum Typus der echten Peroxyde gehören, sondern schwache saure Eigenschaften haben, entwickeln diese Salze stürmisch Sauerstoff. So wirken auf die Ueberuransalze (sogar auf die im Wasser unlöslichen) Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, sowie Nickelhyperoxyd und Cobalthyperoxyd. Wir schliessen daraus, dass Nickel- und Cobalt-Hyperoxyd Oxyde vom Typus  $MnO_2$  sind und höhere Oxyde mit schwach sauren Eigenschaften vorstellen, was durch ihre Neigung, die Verbindungen  $(NiO_2)_2 \cdot NiO$  und  $(CoO_2)_2 \cdot CoO$  zu geben, bestätigt wird.

Die Entwicklung des Sauerstoffs bei der Einwirkung der höheren Oxyde auf die Ueberuransalze geschieht auf Kosten der Metallperoxyde, die in den Salzen enthalten sind. Wasserstoffsperoxyd entwickelt auch Sauerstoff mit höheren Oxyden der Metalle, während dieselben Oxyde auf  $UO_4$  ohne merkbare Einwirkung sind. Die echten Peroxyde, wie  $BaO_2$ ,  $CdO_2$ , wirken auch Sauerstoff entwickelnd auf Ueberuransalze, doch nicht so energisch, sondern erst beim längeren Stehen.

O d e s s a. Universität.

518. C. Engler: Die Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe durch mässige Hitze.

(Eingegangen am 27. November.)

Schon lange ist es bekannt, dass man die bei der Gewinnung des Leucht-Petroleums aus dem Rohöl verbleibenden Destillationsrückstände, welche ein Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe sind, auf Paraffin, Schmieröl etc. ohne Anwendung des Vacuums, oder — der gewöhnlichere Fall — ohne Unterstützung durch Wasserdampf nicht abdestilliren kann, wenn eine stärkere Zersetzung unter Bildung leichter flüchtiger Kohlenwasserstoffe vermieden werden soll. Auf der anderen Seite weiss man, dass schon seit Jahren in vielen Petroleum-Raffinerien schwere Oele des Rohpetroleums dadurch auf leichte Oele, die dann als Brennöl Mitverwerthung finden, verarbeitet werden, dass man deren Dämpfe an den Wandungen der Destillirapparate oder in anderer Weise etwas überhitzt, wobei sie in leichtere und schwerere Theile zerfallen. Die Producte, welche sich bei diesem Process abspalten, sind bis heute noch sehr wenig studirt, und ebensowenig weiss man von den inneren Vorgängen, die der Bildung derselben zu Grunde liegen. Es fehlt eben dafür bis jetzt auch die Basis, die Kenntniss der Bestandtheile der Schweröle des Rohpetroleums. Nennenswerthe Beobachtungen in dieser Richtung liegen, ausser denen von Krämer und Spilker, neuerdings von Zaloziecki sowie den Versuchen von Thorpe und Young über Zersetzung des Paraffins durch Druck und Wärme, kaum vor.

Da es keinem Zweifel unterliegt, dass wir in den Residuen der Petroleumdestillation ein complicirtes Gemisch der verschiedensten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe vor uns haben, müssen von vornherein verschiedene Möglichkeiten der Zersetzungsweise ins Auge gefasst werden. Es kann beispielsweise Spaltung in zwei oder mehr gleiche Spaltstücke eintreten, etwa wie beim Zerfall des Metastyrols in Styrol, des Dicyclopentadiëns in Cyclopentadiën etc. Es können aber auch langkettige Moleküle zerfallen: Paraffin-Kohlenwasserstoffe entweder in ungefähr gleich grosse oder verschieden grosse Sprengstücke paraffinischen und olefinischen Charakters, während langkettige Aethylene sich in leichtere Aethylenmoleküle — analog der Abspaltung z. B. von Aethylen aus Trimethyläthylen bei höherer Temperatur — und noch wasserstoffärmere Reste zerlegen können. Dabei wird der Gesamtverlauf der Reaction noch dadurch wesentlich complicirt, dass starke Wasserstoffwanderungen stattfinden, mit den abgespaltenen Aethylenen, Acetylenen etc. Polymerisationen und neue Gruppierungen eintreten, und dass die gebildeten Producte wieder neuen Spaltungsprocessen unterliegen können.

Die Lösung der Frage wird deshalb eine recht schwierige sein und noch weitere, sehr eingehende Studien und Untersuchungen erfordern. Die Versuche, über welche hier berichtet werden soll, befassen sich auch nur mit einem kleinen Theil der Gesamtfrage, der Untersuchung der Producte, welche sich bei der Siedetemperatur der schweren Mineralöle, oder wenig darüber, abspalten.

Als Anhaltspunkte für die Beurtheilung des möglichen Verlaufs dieses Processes können, ausser den schon sehr alten Versuchen von Vohl <sup>1)</sup>, in der Hauptsache nur noch diejenigen von Thorpe und Young <sup>2)</sup> über Zersetzung des Paraffins unter Druck durch Hitze und von F. Haber <sup>3)</sup> über pyrogene Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe herangezogen werden, deren Resultate insofern von einander abweichen, als die Erstgenannten — ohne allerdings dafür den exacten Beweis erbracht haben zu wollen — in der Hauptsache mehr zu gleich grossen, olefinischen und paraffinischen Spaltstücken kamen, während Haber nachwies, dass die primären Producte der pyrogenen Zersetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe kleinere paraffinische und grössere olefinische Spaltstücke sind. Die verschiedenen Versuchsbedingungen können diesen Unterschied sehr wohl erklären.

Bei den folgenden Arbeiten wurden drei verschiedene Ausgangsmaterialien zu Grunde gelegt. Zunächst kommen die Zersetzungsöle, leichte und schwere, zur Untersuchung, welche beim blossen Kochen der hochsiedenden Petroleumöle entstehen, wobei insbesondere auch der grosse Unterschied in der Zusammensetzung der Destillate beim Destilliren im Vacuum-Apparat und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck constatirt wurde. Zweitens wurden die beim schwachen Ueberhitzen der Schweröle (Cracking-Process) gebildeten leichten Zersetzungsöle und endlich die bei der Ueberdruckdestillation schwerer Mineralöle erhaltenen leichten Oele untersucht.

Wie schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, bestehen die schwersiedenden Theile der Erdöle nicht aus Paraffinen, sondern aus wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Olefinen und deren Polymerisationsproducten.

Die Zersetzung dieser Oele beginnt schon mit der Siedetemperatur der bei etwa 200° oder wenig darüber siedenden Theile. Dabei mögen wohl auch, wie Zaloziecki annimmt, Isomerisationen eintreten, in der Hauptsache aber besteht die Umsetzung, wie die Zersetzungsöle beweisen, in einem Spaltungsprocess, und zwar entstehen aus den an sich in Schwefelsäure fast völlig löslichen Residuen einerseits in Schwefelsäure unlösliche Paraffine und wahrscheinlich Cyclo-

<sup>1)</sup> Dingler Polyt. Journ. 177, 69.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 165, 1.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2691.

methylene (Naphtene etc.), andererseits in Schwefelsäure lösliche, also ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Letztere nehmen mit steigendem Siedepunkt der sich zersetzenden Schweröle zu.

Während aus den bei 200° und zunächst darüber siedenden Oelen nur grössere Spaltstücke gebildet werden, entstehen mit steigender Temperatur immer extremere Theile, und es bilden sich einerseits um so leichter flüchtige Spaltstücke, je höher die Siedetemperatur des sich zersetzenden Oels steigt; schon bei etwa 300° beginnt die Ausscheidung von Gasen.

Die flüchtigsten Spaltstücke bestehen vorwiegend aus Methan-Homologen, daneben treten aber von Anfang an auch schon Olefine und, wie es scheint, auch schon Polymethylene und Naphtene auf. Mit steigendem Siedepunkt nehmen die Olefine und die Naphtene zu. Da sich somach die leichter flüchtigen Theile als die wasserstoffreicheren zeigen, ist es selbstredend, dass die schwerstflüchtigen Theile und insbesondere die letzten Residuen sehr wasserstoffarm und kohlenstoffreich sein müssen, was auch die Analyse bestätigt.

Die Abspaltung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus Oletinen hat nichts Auffälliges; denn ebenso gut wie Aethylen<sup>1)</sup> beim Erhitzen auf 400° neben schwererflüchtigen Polymerisationsproducten Methan und sogar Aethan, und das Trimethyläthylen neben Aethylen Methan bildet, können selbstverständlich aus höheren Olefinen auch längere Paraffinketten ausgeschieden werden.

Die Naphtene treten ebenfalls unter den Spaltungsproducten auf, und da sie schon in den leichtsiedenden Oelen vorkommen, so muss angenommen werden, dass sie erst aus den Spaltstücken secundär entstanden sind. Ihre Bildung dürfte wohl auf eine Polymerisation dissociirter Aethylene zurückzuführen sein. Diese Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Muthmaassung Haber's, dass auch die bei pyrogenen Processen gebildeten Kohlenwasserstoffgase cyclische Polymethylene enthalten.

Mit der Auffassung Zaloziecki's<sup>2)</sup> über die Aufspaltung der Naphtene durch Erhitzen auf 200—250° in zugeschmolzenen Röhren zu offenen ungesättigten Ketten kann ich mich dagegen nicht ganz einverstanden erklären. Abgesehen davon, dass das auf die Isomerisationsprocesse übertragene Berthelot'sche Princip der grössten Wärmewirkung mit Recht nicht mehr als einwandfrei gilt, erklärt sich meiner Ansicht nach die interessante Beobachtung Zaloziecki's von der Zunahme der durch Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe des Petroleums beim Erwärmen schon durch die oben erwähnten, bei ca. 200° beginnenden Spaltungsprocesse, wobei hoch-

<sup>1)</sup> Day, Americ. chem. Journ. 8, 153. Jahresber. f. Chem. 1886, 574.

<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1897, 622.

molekulare Olefine oder vorher polymerisirte Olefine, vielleicht auch Acetylene etc. in zwei, drei und noch mehr kleinere Theilmoleküle von Olefinen etc. zerfallen können. Genauere vergleichende Destillationsversuche vor und nach dem Erhitzen des Petroleums dürften übrigens diese Frage zur Entscheidung bringen lassen, denn eine Aufspaltung von Naphtenen in Olefine kann eine nennenswerthe Aenderung in der Siedetemperatur des Oeles durch Erhitzung nicht herbeiführen, während sich Spaltungsprocesse in der Erniedrigung der Siedetemperatur markiren müssen.

In den Zersetzungsölen finden sich auch kleine Mengen von Benzol und seinen Homologen. Deren Auftreten darf wohl auf Abspaltung und Polymerisation geringer Menge von Acetylenen zurückgeführt werden.

Endlich muss auch noch die Erklärung der Thatsache durch Thorpe und Young, dass bei 41° schmelzendes Paraffin sich in Folge seines hohen und complicirten Moleküls bei 350—400° im geschlossenen Rohr spalte, während ein z. B. bei 250° siedendes sich bei dieser seiner Siedetemperatur in Folge seines einfacheren Moleküls gar nicht zersetze, dahin ergänzt werden, dass auch niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sich zersetzen, wenn man sie in geschlossenem Rohr auf die Temperatur des destillirenden, sich zersetzenden, höhermolekularen Paraffins (350—400°) erhitzt.

#### Zersetzung Hochsiedender Mineralöle bei der Destillation und durch Kochen am Rückflusskühler.

In Gemeinschaft mit L. Jezioranski.

Zu den folgenden Versuchen wurden die Rückstände verwendet, welche nach dem Abtreiben der bis 200° siedenden Theile eines galizischen Rohpetroleums zurückblieben. Unsere früheren Versuche<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass solche Residuen in der Hauptsache aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, und Zaloziecki<sup>2)</sup> bestätigt neuerdings diesen Befund.

Unterwirft man die Rückstände der Destillation, so treten in die Augen fallende Unterschiede auf, je nachdem man unter Benutzung des Vacuums oder bei gewöhnlichem Luftdruck arbeitet. Bei der Vacuumdestillation werden die höher siedenden Destillate immer dickflüssiger, bis sie gegen Schluss bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht mehr fließen, bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck dagegen bleiben die Destillate bis zum Schluss dünnflüssig, ja sie werden von einem bestimmten Punkt ab mit steigender Siedetemperatur wieder dünnflüssiger. Entsprechend steigen die spec. Gewichte der Fractionen mit Vacuum stetig von 0.8222 auf 0.9490, während die bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2501.    <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1897, 590.

Atmosphärendruck erhaltenen am Anfang 0.8214, am Ende aber nur 0.8868 betragen.

Eine grössere Partie (je 1 Liter) Rückstand wurde, da ein Vergleich nur nach der Menge der Fractionen möglich war, in je 9 Fractionen zu 80 ccm einmal mit, das andere mal ohne Vacuum überdestillirt. Zum Vergleich folgte eine Rectification sämtlicher 18 Fractionen in kleinen Siedekölbchen. Die beobachteten Siedetemperaturen (Minderdruck 24–30 mm) zeigt die folgende Tabelle:

Fraction	Destillation		Rectific. d. 1. Destillate		Bis z. Siedebeginn	
	im Vac.- app.	bei gewöhnl. Druck	im Vac.- app.	bei gewöhnl. Druck	der 1. Destill. bei gew. Dr. gingen über	
1	87–117°	200–221°	81–118°	130–228°	bis 200°	50 pCt.
2	117–135	221–237	100–136	140–239	» 221	52
3	135–152	237–252	115–156	160–255	» 237	55
4	152–169	252–272	125–169	192–276	» 252	60
5	169–185	272–295	165–191	210–305	» 272	61
6	185–210	295–304	177–218	70–320	» 295	76
7	210–249	304–315	196–249	117–342	» 304	80
8	249–280	315–330	229–283	80–359	» (200)	25
9	280–312	330–340	272–313	82–389	(200)	30

Dass die Rectification der aus einer Mischung herausdestillirten Einzelfractionen nie dieselben Siedezahlen ergiebt, wie die erste fractionirte Destillation ist selbstverständlich, indessen zeigen sich doch in den beiderseitigen Reihen so grosse und charakteristische Unterschiede, dass sich die stark zersetzende Wirkung der Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck daraus ohne Weiteres entnehmen lässt. Der Siedebeginn sinkt bei den zwei aufeinanderfolgenden Vacuumdestillationen im Höchsthfall um 27°, bei den zwei Destillationen bei gewöhnlichem Druck bis über 200°, entsprechend steigen auch die höchsten Siedepunkte im ersteren Falle viel weniger, als im letzteren. Besonders lehrreich ist aber die letzte Reihe, welche zeigt, dass bei Rectification der bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Fractionen durchweg mehr, als die Hälfte derselben unterhalb der Temperatur übergeht, bei welcher sie bei der ersten Destillation zu sieden begannen. Fraction 8 und 9, die zuerst bei 315° und 330° überzugehen anfangen, beginnen schon bei 80° und 82° zu sieden und bilden 25 bzw. 30 pCt. leichte, unter 200° siedende Oele. Findet sonach bei den hochsiedenden Fractionen eine starke Absplitterung leichter Kohlenwasserstoffe statt, so darf daraus nicht geschlossen werden, dass nicht auch bei den niederen Fractionen erhebliche Zersetzungen eintreten. Wohl bilden sich keine so leichtflüchtigen Oele wie bei den höchsten Fractionen, weil letztere Reaction offenbar erst bei etwa 300° beginnt, dagegen finden offenbar auch bei niederen Temperaturen ganz erhebliche Verschiebungen unter den Molekülen statt, und grössere zerfallen schon in kleinere, niedriger siedende, so-

dass das Gesamtreactionsbild etwa folgendes wird: schon von etwa 200° ab fangen die schweren Oele beim Kochen unter 1 Atm.-Druck an sich zu verschieben, relativ grosse Theilmoleküle oder secundär wieder polymerisirte Moleküle aus noch kleineren primären Spaltstücken zu bilden; doch dürften wohl die Polymerisationsvorgänge nach der Natur ihres Verlaufs erheblich hinter den Dissociationsvorgängen zurückbleiben, wofür insbesondere auch die beobachteten stärkeren Siedetemperaturverschiebungen nach unten sprechen. Mit steigender Temperatur werden diese Spaltstücke einerseits immer kleiner, während andererseits höhermolekulare Reste entstehen. Es reiht sich dann der pyrogene Process an, der zu Anfang noch Theilstücke mit mehreren Kohlenstoffatomen, kleinere Paraffine und grössere Aethylene nach Haber, später Aethylen und Sumpfgas abspaltet, bis bei noch höheren Temperaturen die Wasserstoff-Abspaltung beginnt, womit die Aethylengas-Entwicklung aufhört, während Methan und Wasserstoff noch gleichzeitig auftreten.

Auf Grund eines Versuches, bei welchem ein paraffinischer Kohlenwasserstoff vom Sdp. 255° ohne die geringste Veränderung 21 Mal in einer Schenkelröhre hin und her destillirt werden konnte, sind Thorpe und Young geneigt anzunehmen, dass die Zersetzung eines hochschmelzenden Paraffins bei ihrer Druckdestillation lediglich auf dessen complicirtere Zusammensetzung zurückzuführen sei. Nach obigen Resultaten scheint diese Ansicht nicht für alle Kohlenwasserstoffe zuzutreffen, vielmehr die Temperatur zum mindesten eine ebenso wesentliche Rolle zu spielen. Wenn man die Erdölfraktionen 200–250° und 250–300° in einer zweiseitigen Glasröhre derart überdestillirt, dass man den leeren Schenkel auf 200° bzw. 250° hält und damit für den nöthigen Druck sorgt, wodurch die Destillationstemperatur sich auf 350–400° steigert, so erhält man nach mehrmaligem Uebertreiben ein Destillat, welches ganz erhebliche Mengen leichter Kohlenwasserstoffe enthält. Die z. B. bei 250° siedenden Kohlenwasserstoffe zerfallen eben noch nicht so stark bei ihrer Siedetemperatur wie bei 350–400°, einer Temperatur, die das hochschmelzende Paraffin bei seiner Destillation im Druckrohr eo ipso erreicht. Dass aber trotzdem die Zersetzung auch mit der Grösse und Complication der Kohlenwasserstoffmoleküle zunimmt, ist ohne Weiteres zuzugeben.

Zur Darstellung und Untersuchung etwas grösserer Mengen von Zersetzungsölen wurden grössere Parthien schwersiedendes Erdöl aus Java (Siedebeginn gegen 400°) mehrere Tage am aufrechten Kühler gekocht, die Zersetzungsproducte abdestillirt, der Rest weitergekocht etc. Die sämmtlichen leichten Destillate, die indessen nur einige Procent des Rohöles ausmachten und deren spec. Gewichte 0.860–0.890, selten weniger betragen, wurden vereinigt (1). Ebenso wurde durch mehrtägiges Erhitzen desselben Rohöles in zugeschmolzenen Röhren

auf ca. 400" und Abtreiben der leichten Theile eine kleine Menge Zersetzungsöle (II) zugestellt. Eine Prüfung von je 100 cem beider durch Destillation ergab Folgendes:

	Siedebeginn	bis 100°	100—125°	125—150°	150—175°	175—200°
I.	70°	5.9	5.8	7.5	7.6	9.4
II.	70°	5.7	6.2	9.8	12.4	11.6
	200—225°	225	250°	250—275°	275—300°	über 300°
I.	12.7	13.7	14.6	8.8	14 cem	
II.	14.2	17.8	12.7	4.6	5 cem	

10 cem der Zersetzungsöle (I) mit 30 cem concentrirter Schwefelsäure, die mit ganz wenig rauchender Säure versetzt war, geschüttelt, ergab bei verschiedenen Proben 40—43 cem durch Schwefelsäure lösbar, also in der Hauptsache ungesättigte Kohlenwasserstoffe, der Rest, also 57—60 pCt., besteht aus Paraffinen und geringen Mengen Naphtenen. Die durch directe Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck aus galizischen Residuen erhaltenen leichten Destillate ergaben ein ähnliches Resultat: 41 pCt. ungesättigte, 59 pCt. gesättigte Kohlenwasserstoffe. Ferner ergab die Prüfung sämtlicher Einzelfractionen mit Schwefelsäure, dass ihr Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigender Siedetemperatur der Fractionen zunimmt, von 23 auf 48 pCt., während der Gehalt an gesättigten von 77 auf 52 pCt. sinkt. Durch die im folgenden Abschnitte mitgetheilten Resultate wird die Zunahme des Gehalts der Zersetzungsöle an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit steigender Siedetemperatur bestätigt. Dort finden sich auch Angaben über die einzelnen Kohlenwasserstoffe, die in den Oelen enthalten sind. Wenn man sich erinnert, dass die Residuen des galizischen Erdöls der elementaren Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$  entsprechen, und wenn man ferner berücksichtigt, dass in den Destillaten erhebliche Mengen paraffinischer Kohlenwasserstoffe auftreten, so liegt auf der Hand, dass die nach dem weiter oben erwähnten Abtreiben von 9 Fractionen nur etwa den vierten Theil betragenden Residuen relativ wasserstoffarm geworden sein müssen. Es zeigte sich, dass sich sogar etwas kohlige Substanz abgeschieden hatte, deren Menge bei der Destillation im Vacuum 3.8, bei gewöhnlichem Druck 6.9 pCt. betrug. Die von der Kohle befreiten Rückstände zeigten folgende Zusammensetzung:

	im Vacuum	bei gew. Druck
C	88.17	88.17
H	11.19	10.52

In diesen Residuen müssen sonach, da sie sehr hochmolekularen Charakters sind, noch erheblich wasserstoffärmere Reihen, als die Benzolhomologen vertreten sein, wobei an die Versuche von Prunier und Varenne <sup>1)</sup> erinnert sein mag, welche aus Petroleumrückständen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 1006.

Substanzen isolirt haben, die den allgemeinen Formeln  $nC_7H$  bis  $nC_9H$  entsprechen.

Untersuchung der Zersetzungsöle vom sogenannten  
Cracking-Process.

In Gemeinschaft mit H. Grüning.

Durch den sogenannten Cracking-Process werden schwere, meist über  $300^\circ$  siedende Mineralöle dadurch theilweise in leichtere, für Brennpetroleum verwendbare Oele übergeführt, dass man sie einer mässigen Ueberhitzung aussetzt. Treibt man letztere zu weit, so findet starke Vergasung statt (Oelgas), und es bilden sich erhebliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit sonstigen theerigen Nebenproducten. Die Ueberhitzung beim Cracking-Process geschieht desshalb in Verbindung mit der Destillation des rohen Erdöls meist nur dadurch, dass man die Oeldämpfe mit den oberen heissen Kesselwandungen in Berührung bringt, seltener indem man sie durch besonders erhitzte Apparaththeile leitet.

Von einer Fabrik, welche galizische Roherdöle verarbeitet, wurde mir ein grosses Quantum besonders für diesen Zweck aufgefangener Cracking-Oele freundlichst zur Verfügung gestellt. Den unter  $200^\circ$  siedenden Theil dieser Oele haben wir einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Das rohe Cracking-Oel zeigte bei  $15^\circ$  ein specifisches Gewicht von 0.8769 und war ziemlich dünnflüssig, von gelbbrauner Farbe und durchsichtig. Die fractionirte Destillation mit 100 ccm Oel in dem für Petroleum üblichen Siedekölbchen ergab als Mittel zweier nur wenig von einander abweichender Versuche:

Beginn des Siedens	bis $125^\circ$	$125-200^\circ$	$200-250^\circ$	$250-300^\circ$	$300-350^\circ$	Rest
$57^\circ$	1.90	0.80	8.05	30.20	40.35	18.70 Vol.Proc.

Zur Gewinnung einiger Liter unter  $200^\circ$  siedender Theile wurde eine grosse Quantität dieses Oeles abgetrieben.

Nachweis der Olefine. Derselbe geschah nach zwei Methoden: 1. durch Absorption mit Schwefelsäure in Verbindung mit Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vor und nach der Behandlung mit Schwefelsäure, und 2. nach der Bromirungsmethode <sup>1)</sup>.

Die Behandlung mit Schwefelsäure erfolgte in Rücksicht auf den Umstand, dass gewisse Acetylene durch gewöhnliche englische Schwefelsäure nur träg gelöst werden, sowie auch, dass immer geringe Mengen Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wurden, was mit Bildung von Wasser und also Verdünnung verbunden sein muss, nicht nur mit englischer Schwefelsäure, sondern darauf auch noch mit einer Säure, die  $2\frac{1}{2}$  pCt. Anhydrid enthielt. Bei jedesmaligem Ausschütteln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2366.

kam auf 1 Vol. Oel 3 Vol. Schwefelsäure zur Anwendung. Von 100 Theilen der einzelnen Fractionen, deren Eintheilung aus später sich ergebenden Gründen erfolgte, wurden die folgenden Vol.-Procente absorbiert (zweite Reihe inclusive der ersten):

Fraction	bis 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—200°
mit conc. Schwefelsäure	11	14	15	16,5	21,5
mit 2½-procentiger rauchender Schwefelsäure	12,5	16,5	17	21,5	26,5

Um die Paraffine möglichst vollständig zu isoliren, also auch die Naphtene und Benzole nach Möglichkeit zu extrahiren, erfolgte noch eine zweimalige Behandlung mit 5-procentiger rauchender Schwefelsäure. Die folgende Zusammenstellung enthält die Volumprocente, welche, inclusive der früher absorbierten, aufgenommen wurden. Der Einfachheit halber sind die Analysen-Resultate in der gleichen Tabelle mit aufgeführt.

	bis 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—200°
mit 5-proc. rauch. Schwefelsäure	17,50	18,50	23,00	27,50	38,50
vor Behandl. mit	C 85,02	85,42	85,77	85,81	86,16
	H 15,15	14,61	14,11	14,14	13,54
nach	C 84,44	85,03	85,25	85,12	84,95
	H 15,69	15,42	15,18	14,88	14,87

Vorstehende Resultate ergeben zunächst, dass die relative Menge der Olefine mit steigendem Siedepunkt der leichten Crackingöle erheblich zunimmt, dann aber auch, dass es, wie die Analysen zeigen, sehr wohl gelingt, einen grossen Theil der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure herauszunehmen, dass aber auch nach zweimaliger Behandlung mit dem dreifachen Volumen 5-proc. rauch. Säure noch keine reinen Paraffine (Hexan C 83,72, H 16,28; Dekan C 84,51, H 15,49) resultiren. Die restirenden wasserstoffärmeren Verbindungen sind, wie weiter unten noch gezeigt wird, die Naphtene.

Die Olefine wurden auch noch nach der Bromirungsmethode festgestellt. Dabei wurden grössere Mengen der betreffenden Portionen mit absolutem Aether verdünnt und unter starker Abkühlung solange vorsichtig mit Brom versetzt, als dieses noch rasch entfärbt und ohne Bromwasserstoffabspaltung aufgenommen wurde. Durch Umrechnung des verbrauchten Broms auf die dem Siedepunkt der betreffenden Fractionen entsprechenden Olefine erhält man die ungefähre relative Menge der letzteren.

Fraction	unter 85°	85—110°	110—135°	135—160°	160—185°
angewandt g	175	291	301	308	319
verbraucht Brom,	36	60	73,2	92,4	108
entsprechend pCt.	10,8	12,7	17,0	23,6	29,1
	Hexylen	Heptylen od. 14,5 Octylen	Octylen od. 19,1 Nonylen	Nonylen	Dekylen

Die Analyse der nach früher beschriebener Methode isolirten Bromide führt nur zu annähernd richtigen Resultaten, was wohl daher kommt, dass die Trennung der Bromide unter sich und von kleinen Resten von Kohlenwasserstoffen bei den immerhin nur geringen vorliegenden Mengen nur schwer gelingt; bei den höher siedenden scheidet sich auch leicht etwas Bromwasserstoff ab.

Verglichen mit den Olefin-Mengen, die mittels Schwefelsäure mit 2½ pCt. SO<sub>2</sub> gefunden wurden, fielen die Bestimmungen mit Brom theils etwas niedriger, theils etwas höher aus. Da beide Methoden an naturgemässen Ungenauigkeiten leiden, so können sie überhaupt nicht völlig übereinstimmen. Auch beziehen sich im ersten Fall die Zahlen auf Volumprocente, im letzteren auf Gewichtsprocente, ein Fehler, der übrigens in Anbetracht der einander nahestehenden spec. Gewichte der in Frage kommenden Fractionstheile nicht erheblich sein kann.

Jedenfalls zeigen die Resultate die Zunahme des Olefingehaltes mit steigender Siedetemperatur der Crackingöle, sowie auch, dass die Schwefelsäure-Methode, trotz der ihr anhaftenden, insbesondere durch Polymerisation bedingten Fehler, für annähernde Bestimmung der Olefine in Mineralölen sehr wohl genügt.

Aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe konnten schon in dem rohen Destillat mittels der Gustavson'schen Reaction nachgewiesen werden. Doch wurde mit entsprechenden eingeengten Fractionen des Oeles auch noch der Nachweis für einzelne Benzole geführt.

Benzol wurde constatirt in der Fraction 77–85° durch Nitriren, wobei Geruch nach Nitrobenzol auftrat, alsdann Reduction zu Anilin und die Chlorkalkprobe. Auch bei 89° schmelzendes *m*-Dinitrobenzol wurde isolirt.

Toluol konnte durch kaltes Nitriren der Fraction 107–114° als 1.2.4-Dinitrotoluol nachgewiesen werden; Metaxylol in Fraction 134–146° als 2.4.6-Trinitro-Metaxylol, daneben wahrscheinlich auch etwas Orthoxylol. Mesitylen und Pseudocumol wurden in Fraction 160–185° als charakteristisches Mischproduct<sup>1)</sup> der beiderseitigen Trinitroderivate constatirt. Vom Mesitylen allein konnte nur ein Trinitroproduct vom Schmp. 227° (statt 231°) erhalten werden.

Der Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe gelang leicht in den beim Nachweis der Benzole abfallenden Zwischenfractionen. In den entsprechend eingeengten Fractionen wurden die Aethylene etc. an Brom gebunden und dann die nicht angegriffenen Oele mit Wasserdampf übergetrieben bis zum beginnenden Untersinken des Destillats

<sup>1)</sup> Engler, diese Berichte 18, 2234.

im Wasser. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt, alsdann mit concentrirter, darauf mit 5-procentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und schliesslich die Benzole noch vollständig durch Behandlung mit Nitriensäure, dann mit Zinn und Salzsäure, Waschen mit Salzsäure, Soda und Wasser beseitigt, sodass nur noch Paraffine und vielleicht Naphtene vorhanden sein konnten. Daraus wurde durch wiederholte Rectification isolirt:

	Hexan, 68—71°	Heptan, 95—101°	Octan, 124—126°
C	84.01 83.85	84.98 84.48	85.00 84.80
H	15.98 16.04	15.21 15.45	15.28 15.44
	Nonan, 150—152°	Dekan, 173—175°	
C	85.27 85.15	85.47 84.95	
H	15.03 15.22	15.82 15.29	

Verglichen mit den für Hexan (Normalsdp. 69° mit C 83.72, H 16.28) bis Dekan (Sdp. 173° mit C 84.51, H 15.49) berechneten Werthen, ergibt sich trotz Behandlung mit rauchender Schwefelsäure etc. noch eine Beimischung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe, die theilweise nicht unerheblich ist und ebenso wie bei den früheren Versuchen wohl nur auf die Anwesenheit von Naphtenen zurückzuführen ist.

Um für den Nachweis der Naphtene noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden die Oele, wie oben beschrieben, nach dem Vorgange Heusler's bei anderen Oelen, von Olefinen und Benzolkohlenwasserstoffen befreit und, nachdem noch durch Natrium die letzten Spuren Brom entfernt waren, auf die Siedepunkte der einzelnen Naphtene durch wiederholte Rectification eingeengt. Die Einzelfractionen zeigten folgende Zusammensetzungen:

	78—80°	100—102°	117—121°	134—137°
	Hexanaphten	Hepta-	Octo-	Nono-
C	84.81—84.7	84.97—84.59	85.02—84.79	85.12—85.10
H	15.58—15.24	15.49—15.16	15.17—15.21	15.50—15.24
		160—162°	180—182°	
		Deka-	Undeka-Naphten	
C		85.72 - 85.27	85.06	
H		15.45—14.62	15.45.	

Die Naphtene verlangen C = 85.72, H = 14.28. Wenn deshalb auch die meisten Fractionen immer noch, einzelne sogar erhebliche Mengen, Paraffine zu enthalten scheinen, was ja in Anbetracht der Unmöglichkeit vollständiger Abscheidung durch Destillation nicht anders erwartet werden kann, so darf doch auf Grund der hohen Kohlenstoff- und niedrigen Wasserstoff-Zahlen (Hexan, Sdp. 69°, würde beispielsweise 83.72 C, 16.28 H verlangen, Nonan, Sdp. 150—152°, 84.37 C, 15.63 H) die Anwesenheit der Naphtene als erwiesen angesehen werden.

Bestätigt wird dieses Resultat durch das spec. Gewicht im Verhältniss zum Lichtbrechungsvermögen der einzelnen Fractionen jeweils vor Entziehung und nach Entziehung der Olefine, der Benzole und der Naphtene, worüber eingehende Einzelbestimmungen ausgeführt worden sind (siehe Grüning, Inauguraldissertation, Freiburg i./Schweiz).

Auch im Cracking-Process bilden sich also, neben vorwiegend Paraffinen und Aethylenen, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Naphtene und Benzolkohlenwasserstoffe.

#### Die Zersetzungsöle der Destillation schwerer Mineralöle unter Ueberdruck.

In Gemeinschaft mit C. Schneider.

Als Producte der Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe verdienen die Destillate, welche nach dem Krey'schen Patentverfahren (D. R.-P. 37728) erhalten werden, besondere Beachtung. Sowohl aus den hochsiedenden Petroleumölen, als auch aus den schweren Braunkohlenölen, wie Paraffinöl etc., lassen sich durch Destillation unter Ueberdruck, analog dem Verfahren von Thorpe und Young, leichte Oele gewinnen, die als Brennöle verwerthbar sind. Das uns von Hrn. Dr. Krey freundlichst zur Verfügung gestellte Oel war aus schweren Braunkohlenölen durch Druckdestillation bei einem Druck bis zu ca. 6 Atmosphären gewonnen und hat, je nachdem die Destillation mehr oder weniger weit getrieben wurde, Ausbeuten von 30—60 pCt. des Rohmaterials ergeben.

Dieses Druckdestillat bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von röthlich brauner Farbe mit schwacher Fluorescenz und von unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 0.8301. Elementarzusammensetzung: C 84.67 und 84.83, H 13.93 und 14.30, S 0.80 pCt. Siedetemperatur:

unter 100°	100/120°	120/140°	140,160°	160,180°	180/200°	200/220°
4.0	4.5	5.0	6.7	7.6	9.0	9.5
	220/240°	240/260°	260/280°	280/300°	über 300°	
	11.5	12.6	12.8	8.6	8.0 Vol.-Proc.	

Von Paraffinen wurden nur die normalen isolirt; wahrscheinlich sind aber auch secundäre und tertiäre vorhanden. Aus den einzelnen, mit Hilfe von Dephlegmatoren eingeeengten Hauptfractionen wurden die Olefine an Brom gebunden, dann die nicht bromirten Theile abdestillirt, mit rauchender Schwefelsäure behufs möglicher Beseitigung von Naphtenen behandelt, und schliesslich wiederholt auf bestimmte Siedepunkte fractionirt. So konnten constatirt werden:

Pentan, Sdp. 37—39°, spec. Gewicht 0.6251 (20°). Gef. C 83.50, H 16.61. Ber. C 83.33, H 16.67.  $d = 2.51$  (ber. 2.49).

Hexan, Sdp. 68—69°, spec. Gewicht 0.6670. Gef. C 83.55, H 16.12. Ber. C 83.72, H 16.28.  $d = 2.94$  (ber. 2.98).

Heptan, Sdp. 97.5—98.5°, spec. Gewicht 0.6924. Gef. C 83.91, H 15.85. Ber. C 84.00, H 16.00.  $d = 3.44$  (ber. 3.47).

Octan, Sdp. 124—125°, spec. Gewicht 0.7124. Gef. C 84.20, H 15.58. Ber. C 84.21, H 15.79.  $d = 3.90$  (ber. 3.95).

Nonan, Sdp. 148.5—149.5°, spec. Gewicht 0.7296. Gef. C 84.25, H 15.39. Ber. C 84.32, H 15.68.  $d = 4.55$  (ber. 4.43).

Der Nachweis der Olefine wurde mit Schwefelsäure und mit Brom im Wesentlichen nach früher beschriebener Methode geführt. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure entzieht dem rohen Druckdestillat 34—35 Vol.-Proc.; dasselbe besteht sonach aus ungefähr  $\frac{2}{3}$  Vol. gesättigten, und  $\frac{1}{3}$  Vol. ungesättigten Kohlenwasserstoffen. In einzelnen Fractionen wurde gefunden:

Fraction 35—40°:	8.25 g	verbrauchten	8.13 g	Brom,	entspr.	44 pCt.	Amylen.
» 67—70°:	11.52 »	»	9.61 »	»	»	41 »	Hexylen.
» 96—99°:	13.82 »	»	9.80 »	»	»	43 »	Heptylen.

Die Anwesenheit der Naphtene darf auf Grund der Veränderungen des specifischen Gewichts und des Lichtbrechungsvermögens der einzelnen Fractionen des Oeles vor und nach Behandlung mit concentrirter und dann mit rauchender Schwefelsäure als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden<sup>1)</sup>.

Von Benzolkohlenwasserstoffen konnten in Fraction 75—90° das Benzöl als Nitrobenzol und durch die Fuchsinreaction, das Mesitylen und Pseudocumol in der Fraction 160—180° in Form des charakteristischen Trinitro-Gemisches vom Schmp. 166—167° nachgewiesen werden. Durch Umkrystallisiren aus Benzol liess sich das Gemisch in Trinitromesitylen (Schmp. 232°) und Trinitropseudocumol (Schmp. 185°) trennen.

Auch in dem Zersetzungsprocess der Destillation schwerer Braunkohlenöle unter Ueberdruck muss, nach den erhaltenen Resultaten, die Bildung paraffinischer Kohlenwasserstoffe aus wasserstoffärmeren angenommen werden.

Chemisches Laboratorium Karlsruhe.

<sup>1)</sup> Näheres siehe C. Schneider's Inauguraldissertation, Giessen.

514. C. Engler und J. Grimm: Ueber directe Abspaltung von Kohlenoxyd und die Umsetzung desselben mit Wasser.

(Eingegangen am 27. November.)

Die Frage nach der Temperatur, bei welcher Kohlenoxyd bei pyrogenen Processen entstehen kann, ist neuerdings in einer ausführlichen, experimentell sehr schön durchgeführten Arbeit von Francis C. Phillips<sup>1)</sup> im Zusammenhang mit der Frage nach dem Entstehungsprocess der Erdölgase erörtert worden. Dabei wurde jedoch nur die Bildung durch Reduction aus Kohlensäure herangezogen, während doch — zumal für die von Phillips behandelte Frage — auch noch andere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind, vor Allem die directen Ausscheidungen von Kohlenmonoxyd aus organischen Verbindungen durch Erhitzen. Gerade für die von dem Genannten besonders besprochene Bildung grösserer Mengen Kohlenoxyd bei der Ueberdruckdestillation von Fettstoffen dürfte viel weniger an die Bildung des Kohlenoxydes aus Kohlensäure, als vielmehr an einen directen Austritt desselben zu denken sein. Wie weiter unten nachgewiesen wird, finden solche Austritte viel häufiger, als bisher angenommen, statt, und man hat dabei nicht einmal nöthig, eine vorausgehende Bildung von Ketonen, die besonders leicht Kohlenoxyd abspalten, anzunehmen, obgleich jene Druckdestillation gerade die Zwischenbildung ketonartiger Körper durchaus nicht als so fernliegend erscheinen lässt. Es ist also sehr fraglich, ob man genöthigt ist, ja, ob es nur angezeigt ist, beim Vorhandensein von Kohlenoxyd in einem Gasmisch auf eine bei der Bildung des letzteren so hohe Temperatur, wie sie für die Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd angenommen wird, also 427°, zu schliessen<sup>2)</sup>, und ob nicht vielleicht auch für die von Phillips behandelten Fälle sich Kohlenoxyd bei viel niedrigerer Temperatur hätte bilden können.

Schon vor einigen Jahren haben wir im hiesigen Laboratorium gefunden<sup>3)</sup>, dass das Acetophenon beim Erhitzen auf 310° unter theilweiser Bildung von Dypnon, Triphenylbenzol etc. starke Abspaltung von Gasen zeigt, die 75 pCt. Kohlenoxyd, ausserdem Kohlendioxyd, Sumpfgas und etwas Wasserstoff enthalten. Dibenzylketon<sup>4)</sup> scheidet, neben Bildung von viel Toluol, ebenfalls ein Gas ab, das zu ca.  $\frac{3}{4}$  aus Kohlenoxyd besteht.

<sup>1)</sup> »Researches up. the Phenomena of Oxyd. and Chem. Properties of Gases.« Transact. amer. Philos. Soc. Vol. XVII, 1 u. 2.

<sup>2)</sup> Phillips nimmt diese Temperatur an nach J. L. Bell: Chem. Princ. of the Manufact. of Iron and Steel, p. 101.

<sup>3)</sup> C. Engler und L. Dengler, diese Berichte 26, 1445.

<sup>4)</sup> Engler und Löw, ibid. 26, 1438.

Andere ketonartige Verbindungen neigen noch mehr zur Kohlenoxydabspaltung. So zerfällt nach Claisen<sup>1)</sup> Benzoylameisensäure schon beim Destillieren in Benzoësäure und Kohlenoxyd, auch Benzoylbrenztraubensäure spaltet leicht Kohlenoxyd ab<sup>2)</sup>, und neuerdings hat W. Wislicenus<sup>3)</sup> für Oxalessigester und eine Reihe seiner Derivate und Homologen, ferner für gewisse Orthodiketone Kohlenoxydabspaltung nachgewiesen bei Temperaturen, die bis unter 200° heruntergehen. Auch die Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters und des Oxomalonsäureesters nach Anschütz und Pauly<sup>4)</sup> gehört hierher.

Wir haben die pyrogene Kohlenoxydgasabspaltung noch für die folgenden Körper näher untersucht<sup>5)</sup>.

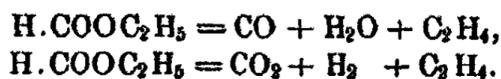
**Ameisensäure.** Dass diese Säure unter Zusatz wasserabspaltender Mittel leicht in CO und H<sub>2</sub>O zerfällt, ist längst bekannt. Nach unseren Versuchen spaltet dieselbe aber auch schon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr für sich allein erhebliche Mengen Kohlenoxyd und Wasser ab. 10 ccm Säure 8 Stunden lang auf 150–160° erhitzt, lieferten ca. 300 ccm Gas, das aus 98.8 pCt. Kohlenoxyd und 1.2 pCt. Kohlendioxyd bestand.

Der Ameisensäureäthylester zeigt erst bei 300° Gasabspaltung, dabei gaben 10 ccm des Esters bei einmaligem Erhitzen 400 ccm Gas.

Letzteres bestand aus:

18.2 Vol.-Proc. . . . . .	CO
29.5 » » . . . . .	CO <sub>2</sub>
7.2 » » . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
45.1 » » . . . . .	H.

Der Process dürfte sonach gemäss folgenden beiden Reactionen verlaufen:



Das fehlende Aethylen kann sich in polymerisirtem Zustand im Rückstande befinden.

Auch der Ameisensäureamylester zeigt erst bei 300° Gasabspaltung, und das Gas besteht aus:

23.2 Vol.-Proc. . . . . .	CO
16.7 » » . . . . .	CO <sub>2</sub>
15.8 » » . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
44.3 » » . . . . .	H.

Die Reaction verläuft also im Ganzen analog wie beim entsprechenden Methylester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1667.    <sup>2)</sup> Ibid. 21, 1113 u. 28, 813.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.

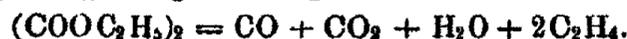
<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1304.

<sup>5)</sup> Näheres siehe J. Grimm, Inauguraldissertation, Basel 1897.

Oxalsäureäthylester. Ueber die Zersetzlichkeit dieses Esters und die Kohlenoxydabspaltung stimmen die Angaben von Anschütz und Pauly und von W. Wislicenus nicht überein<sup>1)</sup>. Wir haben gefunden, dass, wenn man 10 ccm desselben für sich allein im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, schon bei 200° Gasabspaltung eintritt. Beim Erhitzen auf 250° hatte sich über ein Liter Gas gebildet, welches bestand aus:

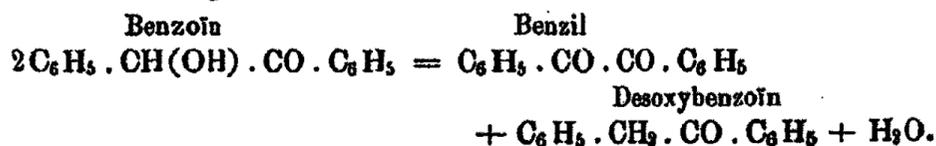
48.4 Vol.-Proc.	. . . . .	CO
43.8 »	» . . . . .	CO <sub>2</sub>
7.8 »	» . . . . .	Olefin.

Die Spaltung erfolgt also folgendermaassen:



Die Abspaltung von Olefinen beim Erhitzen von Säureestern gesättigter Alkohole entspricht der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Löw<sup>2)</sup> aufgestellten Regel des Zerfallens solcher Ester in Olefin und Säure, nur dass hier die Säure gleich weiter im Kohlenoxyd und Wasser, beziehungsweise auch Kohlendioxyd und Wasserstoff zersetzt wird.

Benzoïn, in Portionen von je 20 g in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden auf 280° erhitzt, spaltet erhebliche Mengen Gas ab, das aus 92 pCt. Kohlendioxyd und 8 pCt. Kohlenoxyd besteht. Das ölige Reactionsproduct hinterlässt beim Behandeln mit kaltem Alkohol eine gelbe Krystallmasse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 95° zeigte und sich als Benzil erwies. Der in Alkohol gelöste Theil liess sich durch Destilliren in die drei Fractionen 250/260°, 310/320°, 330/340° zerlegen, von denen durch Umkrystallisiren aus Alkohol die erste ergab: das bei 26° schmelzende Diphenylmethan, die zweite bei 55° schmelzendes Desoxybenzoïn, die dritte einen weiteren Theil von Benzil. Die Zersetzung verläuft sonach in der Hauptsache etwa folgendermaassen:



Ein Theil des Desoxybenzoïns zersetzt sich dann weiter unter Bildung von Diphenylmethan und Kohlenoxyd:



und ein ganz kleiner Theil, wie in dem erstübergelenden Destillat nachgewiesen werden kann, unter Bildung von Bittermandelöl,



Auf die eigenthümliche starke Kohlendioxydbildung kommen wir weiter unten zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 814.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1442.

Benzoylacetone, während 10 Stunden auf 300° erhitzt, giebt keine Gasabspaltung. Der eine Theil condensirt sich zu hochsiedenden Producten, während ein anderer Theil, unter Mitwirkung des bei der Condensation gebildeten Wassers, einerseits Benzoëssäure und Aceton, andererseits Essigsäure und Acetophenon bildet.

Nimmt man zu den vorstehend erwähnten Thatsachen noch die Beobachtung von J. W. Thomas<sup>1)</sup> hinzu, wonach blättriger Lignit schon beim Erwärmen auf 50° Kohlenoxyd-haltiges Gas abspaltet, so darf das Auftreten von Kohlenoxyd in Gasgemischen ebenso wenig als Beweis für einen hochgradigen pyrogenen Process, wie das Fehlen von Kohlenoxyd als beweisend dafür angesehen werden, dass ein Gasgemisch sich bei niedrigerer Temperatur gebildet haben muss.

Für die in der Natur vorkommenden Gase, besonders auch die Erdölgase, von denen Phillips spricht, hat man aber auch noch mit der weiteren Möglichkeit zu rechnen, dass ursprünglich vorhanden gewesenes Kohlenoxyd sich im Lauf der Zeiten umgesetzt haben und also verschwunden sein kann. Man denke doch nur an die von Victor Meyer beobachtete langsame Oxydationswirkung des Sauerstoffs gegenüber Wasserstoff und Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr mässiger Wärme. Eine weitere solche Möglichkeit liegt in dem Umsatz mit Wasser; alles Fälle, die bei einem so grossen Zeitfactor, wie er für natürliche Prozesse in Rechnung gestellt werden muss, sehr wohl zu berücksichtigen sind.

#### Bildung von Kohlendioxyd aus Wasser und Kohlenoxyd.

Die von uns wiederholt gemachte Wahrnehmung, dass in den Zersetzungsgasen rein ketonartiger Körper, also Verbindungen, die den Sauerstoff nur in der Kohlenoxydgruppe enthalten, trotz Luftabschluss Kohlensäure in erheblicher Menge auftritt, drängte uns die Frage auf, woher der Sauerstoff bei diesem Uebergange von Kohlenoxyd in Kohlensäure genommen würde; 18 pCt. Kohlendioxyd wie beim Erhitzen des Acetophenons, oder gar 92 pCt. wie beim Erhitzen des Benzoin, können durch Luftsauerstoff nicht gebildet sein, auch wenn etwas Luft in den Röhren geblieben wäre. Die Muthmaassung lag deshalb nahe, dass das Kohlendioxyd durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasser entstanden sei, welches letzteres als Product eines vorausgehenden Condensationsprocesses sich sehr wohl gebildet haben konnte, ja in den meisten Fällen sich gebildet haben musste.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auch schon bei einer Temperatur vor sich gehe,

<sup>1)</sup> Chem. News 1877, 249.

die noch in den Grenzen der bei den vorstehend beschriebenen Zersetzungs Vorgängen angewandten Temperaturen liegt, wurde nun noch versucht, durch Erwärmen von Kohlenoxyd mit Wasserdampf die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umsetzung in Kohlensäure und Wasserstoff beginnt.

Das aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure erzeugte Kohlenoxydgas wurde behufs vollständiger Beseitigung des Sauerstoffs im Glasgasometer mit darin frisch gefälltem Ferrohydrat während mehrerer Tage wiederholt durchgeschüttelt, alsdann noch durch eine Winkler'sche Röhre mit Chromchlorür und durch einen mit alkalischer Pyrogalllösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat geleitet. Von hier trat das Gas in kleinem Gläschen durch Kalkwasser, dann in langsamem Strom durch ein mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser gefülltes Kölbchen, welches von aussen erwärmt wurde, ferner durch eine spiralig gewundene, ca.  $\frac{1}{2}$  m lange, 2—3 mm lichtweite Porzellanröhre, die im Paraffin-, Natriumnitrat- oder Chlorzink-Bade erhitzt werden konnte, schliesslich wieder durch ein kleines Gläschen mit Kalkwasser mit vorgelegter Kaliwaschflasche zum Schutz gegen die Kohlensäure der Luft.

Nachdem das Gas ungefähr eine Stunde durch den kalten Apparat gegangen war, ohne dass Trübung im vorgelegten Kalkwasser zu bemerken gewesen wäre, wurde das Porzellanröhrchen auf  $150^{\circ}$  erwärmt. Auch dabei war keinerlei Trübung des Kalkwassers wahrzunehmen, ebensowenig bei jeweiligem mehrstündigem Erwärmen der Porzellanröhre auf  $200$  und auf  $250^{\circ}$ . Dagegen trat bei  $300^{\circ}$  schon nach Verlauf von ungefähr einer Stunde in dem hinter dem Porzellanröhrchen vorgelegten Kalkwasser deutliche Trübung auf, die mit der Dauer des Versuchs immer stärker wurde. Das vor der Porzellanröhre eingeschaltete Kalkwasser blieb völlig klar, ein Beweis, dass sich die Kohlensäure erst nach Passiren des Wassergefässes in der Porzellanröhre gebildet haben konnte. Eine Wiederholung des Versuchs ergab dasselbe Resultat.

Die beginnende Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff, welche auf Grund der Versuche von Naumanu und Pistor bei etwa  $600^{\circ}$  angenommen werden konnte, liegt sonach erheblich niedriger, zwischen  $250^{\circ}$  und  $300^{\circ}$ , wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass auch schon vorher minimale Umsetzung stattfindet; letzteres ist sogar wahrscheinlich.

Für die in vorstehenden Versuchen beobachtete Bildung von Kohlensäure beim Erhitzen ketonartiger Körper lässt sich aus diesen Resultaten schliessen, dass sie durch Einwirkung primär gebildeten Kohlenoxyds und Wassers entstanden ist. Wenn nicht immer dabei auch freier Wasserstoff nachgewiesen wurde, so erklärt sich dies ungezwungen durch die Annahme, dass er in diesen Fällen durch neben-

bei verlaufende Reductionsprozesse in Anspruch genommen wurde. Endlich kann dieses Verhalten, zusammen mit den von Victor Meyer beobachteten Thatsachen, das von Phillips betonte Fehlen des Kohlenoxyds, vorausgesetzt dass dasselbe überhaupt ursprünglich vorhanden war, in natürlichen Gasen erklären.

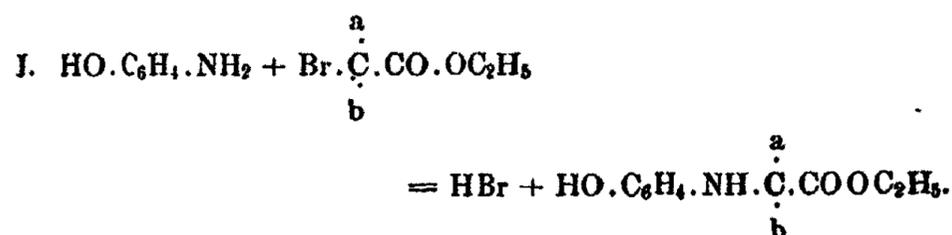
Chem. Laboratorium Karlsruhe.

515. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
XXIII. Ortho- und Para-Amidophenol.

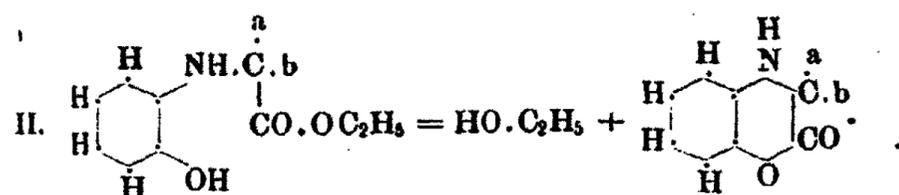
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die Umsetzung des *o*-Amidophenols mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern sollte bei normalem Verlauf in erster Linie der Gleichung I entsprechen:

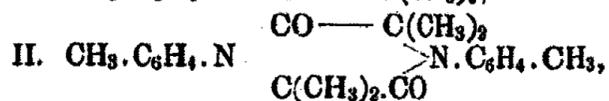
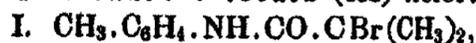


Um secundäre Reactionen zu vermeiden und einer Oxydation des bekanntlich leicht zersetzlichen Amidophenols vorzubeugen, wurde dem Gemisch der Ingredientien Natriumsulfit zugesetzt. In zweiter Linie konnte, namentlich bei höherer Temperatur, Ringschluss im Sinne des Schemas II erfolgen:

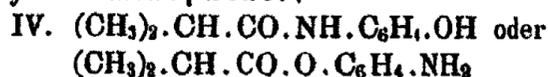


Der Einfluss der Substituenten a und b konnte endlich sich dahin äussern, dass weder die erste noch die zweite Reaction eintrat, sondern dass in Folge Collision z. B. der beiden für a und b in dem  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester vorhandenen Methyle mit dem *o*-Hydroxyl eine »Ausweichreaction« stattfand, wie solche schon früher bei den Synthesen in der Piperazingruppe beobachtet worden war. Die oben geschilderte Voraussicht wurde in der That bestätigt.

Wie  $\alpha$ -Bromisobutyryl-*o*-toluid (I) nicht das Piperazin (II), sondern Isobuttersäure-*o*-toluid (III) liefert<sup>1)</sup>:



so muss das im Folgenden unter 3. beschriebene Reactionsproduct als Isobutyryl-*o*-aminophenol,

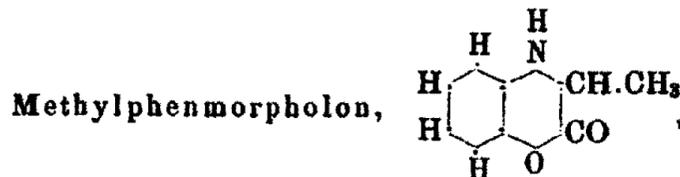


aufgefasst werden, und zwar dürfte, da der Körper in kalter Lauge unlöslich ist, die zweite Formel den Vorzug verdienen.

Wir haben es hier also wieder einmal mit einem schon qualitativ abnormen Verlauf der Verkettung des  $\alpha$ -Isobuttersäurederivates gegenüber dem Verhalten der analogen Propion- bzw. Normal-Buttersäurederivate zu thun.

Beim *p*-Amidophenol fällt der Einfluss eines *o*-Substituenten fort, und mit diesem Phenol reagiren daher auch die drei genannten  $\alpha$ -Bromfettsäureester, wenigstens der Art der Umsetzung nach, analog.

1. 10 g *o*-Amidophenol, 16.6 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, 12.6 g Natriumsulfit wurden 4 Stunden auf 115—120° erhitzt. Dabei entwich Schwefeldioxyd. Die entstandene, theilweise erstarrte, schwarzbraune Flüssigkeit wurde zur Entfernung des abgeschiedenen Bromnatriums mit Wasser, sodann zur Trennung von nicht in Reaction getretenem Amidophenol mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und hierauf durch Aether das Reactionsproduct ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Bei 15 mm ging fast Alles zwischen 132—150°, bei 12 mm von 122—135° über. Diese Hauptfraction erstarrte und lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Aether grosse farblose Krystalle vom Schmp. 109—111°. Nach der Analyse liegt das der obigen Gleichung II entsprechende



vor.

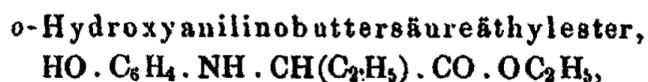
Analyse: Ber. Procente: C 66.26, H 5.52, N 8.56.  
Gef. » » 66.03, 65.66, » 5.85, 5.72, » 8.73.

<sup>1)</sup> A. Tigerstedt, diese Berichte 25, 2928; C. A. Bischoff, Ann. d. Chem. 279, 172.

Freundlicher Mittheilung meines Kollegen Hrn. Prof. Dr. Doss zufolge, gehören die Krystalle dem rhombischen System an, stellen Tafeln mit der Combination  $OP \infty P \infty \infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty \cdot m\bar{P} \infty$  dar und sind möglicherweise hemiëdrisch.

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, sowie in kaltem und heissem Ligroin; leicht löslich in heissem Wasser, heißen Mineralsäuren, Eisessig und Alkalien, ferner in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton.

2. 10.9 g *o*-Amidophenol, 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, 25.2 g Natriumsulfit wurden 5 Stunden auf  $140^\circ$  erhitzt. Die mit Wasser, Natronlauge und Aether versetzte Reaktionsmasse lieferte beim Verdunsten der ätherischen Schicht zunächst ein braunes Oel, in welchem sich nach 12-stündigem Stehen Krystalle ausschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei  $81^\circ$  schmelzen. Trotz des etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes glaube ich die Verbindung als den



entstanden nach der oben sub I gegebenen Gleichung, ansprechen zu müssen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.  
Gef. » » 65.77, » 7.61, » 6.50.

3. 10 g *o*-Amidophenol, 17.9 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit wurden, nachdem bei  $135\text{--}140^\circ$  Schmelzung eingetreten war, 8 Stunden auf  $125^\circ$  erhitzt. Nach dieser Zeit war der Geruch des Bromfettsäureesters nicht mehr wahrzunehmen. Die Masse erstarrte in zwei Schichten. Die untere war farblos und bestand aus den Natriumsalzen, die obere war dunkelbraun gefärbt und stellte nadelförmige Krystalle dar. Durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether wurden die Letzteren gereinigt und schmolzen dann zwischen  $112\text{--}115^\circ$ . Rascher gelingt die Reinigung durch Destillation im Vacuum, wobei die Hauptmasse des genannten Körpers bei 23 mm zwischen  $168\text{--}176^\circ$  übergang.

Die Analyse ergab Werthe, welche für das oben sub IV formulirte

#### Isobutyr-*o*-aminophenol

stimmen.

Analyse: Ber. Procente: C 67.01, H 7.27, N 7.82.  
Gef. » » 67.15, 67.37, 67.12, » 7.27, 7.28, 7.42, » 7.82.

Der Körper stellt nach Hrn. Prof. Dr. Doss ein Gemenge trikliner Tafeln und Säulen dar, an denen die Flächen  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty P' \infty$ ,  $\infty P' \infty$ ,  $\infty mP' \infty$  auftreten. Unlöslich ist die Verbindung in kaltem Wasser, verdünnten Mineralsäuren, Natronlauge und Ammoniak, wenig löslich in Ligroin, löslich in heissem Wasser, heissen verdünnten und in kalten concentrirten Mineralsäuren, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

*p*-Amidophenol.

4. 10.9 g Base, 18.1 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester, 25 g Natriumsulfit wurden 8 Stunden auf 125—130° erhitzt, sodann die erkaltete Masse mit Natronlauge und Aether versetzt, die Aetherschicht mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde in Eiskühlung fest. Aus Ligroin umkrystallisirt, lieferte er farblose Kryställchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 86° schmolzen.

*p*-Hydroxyanilinopropionsäureäthylester,  
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 63.15, H 7.18, N 6.69.  
 Gef. » » 63.29, » 7.23, » 6.72.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Um die Ausbente an diesem normalen Verkettungsproduct zu bestimmen, wurde der Versuch mit 32.7 g Base, 54.3 Ester, 75.6 g Natriumsulfit wiederholt und die Reaktionsmasse mit siedendem Ligroin quantitativ extrahirt. Dabei resultirten 9.71 g des obigen Körpers.

5. 10.9 g Base, 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit, wie sub 4 erhitzt und aufgearbeitet, lieferten, nach dem Umkrystallisiren des Rohesters aus Alkohol und Ligroin, farblose, glänzende, symmetrische Nadelchen vom Schmp. 59.5°. Sie sind wie das sub 4 beschriebene niedrigere Homologe leicht löslich in den dort aufgeführten Solventien.

*p*-Hydroxyanilinobuttersäureäthylester,  
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.  
 Gef. » » 64.51, » 7.60, » 6.30.

Die Ausbeute aus einer zweiten, quantitativ mit Ligroin, wie sub 4, behandelten Portion von 32.7 g Base betrug 16.43 g.

6. 10.9 g Base, 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, 25 g Natriumsulfit, wie sub 4 erhitzt und aufgearbeitet, gaben beim Stehen in Eis Krystalle und etwas Oel. Da die Krystalle sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigten, wurde die Masse im Vacuum destillirt. Bei 279 mm ging bei 258° ziemlich constant ein Oel über, das in der Vorlage sofort erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Al-

kohol und Ligroin, ferner aus einem Gemisch von Aether und Ligroin, wurde der Schmelzpunkt  $91 - 91.5^{\circ}$  constant. Die bei diesen Reinigungsversuchen gemachte Beobachtung, dass der Schmelzpunkt nur durch häufiges Umkrystallisiren von  $87^{\circ}$  nach und nach bis  $91^{\circ}$  stieg, legt die Vermuthung nahe, dass hier, wie öfters beobachtet, in Folge intermolekularer Umlagerung während der Reaction der  $\alpha$ - und  $\beta$ -*p*-Hydroxyanilinoisobuttersäureäthylester,  
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  und  
 $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  
 neben einander entstehen.

Analyse: Ber. Procente: C 64.57, H 7.62, N 6.27.  
 Gef. " " 64.38, " 7.52, " 6.37.

Die Substanz stellt glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen dar, die in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse den sub 4 und 5 beschriebenen Körpern durchaus ähnlich sind.

Eine Ausbeutebestimmung, in der oben beschriebenen Weise mit 32.7 g Base durchgeführt, ergab im Ganzen 4.6 g Ester.

Die Fehler, die naturgemäss diesen quantitativen Bestimmungen anhaften, veranlassen mich, von einer Speculation über das Verhältniss der Ausbeuten abzusehen. Jedenfalls aber ist auch hier die Ausbeute an Isobutylderivat die relativ geringste.

An der Ausführung der beschriebenen Versuche haben sich die HH. Dr. H. Guntrum, stud. König und Blumfeld betheilig, denen ich für ihre geschickte Hilfe meinen Dank auch an dieser Stelle ausspreche.

#### 516. E. Noelting und E. Fourneaux: Ueber die Reductionsproducte der nitrirten Dimethylaniline.

(Eingegangen am 22. November.)

Von den in der folgenden, vor 6 Jahren ausgeführten und von Fourneaux als Doctor-Dissertation benutzten Arbeit beschriebenen zahlreichen Körpern sind in der Zwischenzeit einige von Lauth<sup>1)</sup> untersucht worden. Obgleich unsere Resultate mit denen des genannten Forschers übereinstimmen, geben wir sie hier noch einmal des Zusammenhanges wegen wieder, umsomehr da manche Beobachtungen desselben durch die unsrigen ergänzt werden.

##### Nitrirung des Dimethylanilins.

Diese Operation wurde nach den Vorschriften von Groll<sup>2)</sup> ausgeführt: 2 kg Dimethylanilin wurden in 40 kg Schwefelsäure von

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 7, 469 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 198.

66° gelöst, und eine Mischung von 1930 g Salpetersäure von 38° und 600 g Schwefelsäure von 66° zugegeben. Am folgenden Tage wurde die Flüssigkeit in 50 l Wasser gegossen, denen 50 kg Eis zugesetzt waren, und Natronlauge zugegeben, bis rothe Krystalle von *m*-Nitrodimethylanilin auszufallen begannen. Das *p*-Derivat wurde nun abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch weiteren Alkali-Zusatz das *m*-Derivat ausgefällt. Die noch stark gefärbte Endlauge wurde mit überhitztem Dampf destillirt, das Destillat mit Toluol extrahirt, und diese Lösung mit mässig concentrirter Salzsäure geschüttelt. Aus der sauren Lösung wurde durch Ammoniak *m*-Nitrodimethylanilin und wenig Dimethylanilin gefällt; die Toluollösung hinterliess beim Verdampfen *p*-Nitrodimethylanilin und Spuren eines gelben Oeles, das vielleicht aus *o*-Derivat bestand, dessen Menge aber zur Untersuchung nicht ausreichte.

Das *m*-Derivat wurde von dem viel schwerer löslichen *p*-Derivat durch Krystallisation aus Alkohol leicht gereinigt. Andererseits ist das *p*-Nitrodimethylanilin von anhaftendem *m*-Derivat sehr schwer zu befreien. Am besten gelingt dies durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und nachfolgende Extraction mit Ligroin, welches das *m*-Derivat aufnimmt.

Einige, bisher noch nicht beschriebene Salze des *m*-Nitrodimethylanilins mögen hier Erwähnung finden:

**Chlorhydrat.** Werden zur alkoholischen Lösung der Base nacheinander concentrirte Salzsäure und Aether zugesetzt, so fällt das Chlorhydrat in farblosen Nadelchen aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich sind.

Das schlechte Analysen-Resultat erklärt sich aus der geringen Beständigkeit des Salzes, das durch Wasser, ja sogar schon im Vacuum-Exsiccator, dissociirt. Es wurde deshalb eine gewogene Menge durch überschüssige *n*-Natronlauge zersetzt, die Base abfiltrirt, und im Filtrat der Alkali-Ueberschuss zurücktitrirt.

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

Procente: Cl 17.53.

Gef. » » 16.38.

**Saures Sulfat.** Analog dem Chlorhydrat erhalten. Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser, welches nur in grossem Ueberschuss dissociirend wirkt, wenig löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  37.12.

Gef. » » 37.43.

Beinerkenswerth ist, dass, während die einfachen Basen (Anilin, Toluidin) nur schwer saure Salze bilden, die überdies unbeständig sind<sup>1)</sup>, sowohl *m*-Nitro-, wie *m*-Azo- und *m*-Azoxy-Dimethylanilin vorzugsweise beständige saure Salze bilden.

<sup>1)</sup> Wellington und Tollens, diese Berichte 18, 3311.

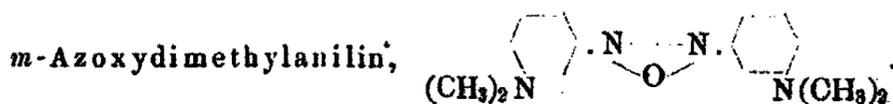
**Pikrat.** Auf Zusatz von concentrirter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung zur concentrirten alkoholischen Lösung der Base fällt das Pikrat in grünlich-gelben Nadelchen, die in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind, aus.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ .  
 Procente:  $C_6H_3(NO_2)_3OH$  57.97.  
 Gef. » » 57.62.

#### Reduction des *m*-Nitrodimethylanilins.

Während bei der Reduction mit Eisen und Salzsäure Dimethyl-*m*-phenylendiamin entsteht <sup>1)</sup>, liefern schwächere Reductionsmittel folgende Producte: Alkoholische Kalilauge ein Gemenge von *m*-Azoxy- und *m*-Azo-Dimethylanilin, Zink in alkalisch-alkoholischer Lösung dasselbe Gemenge, oder *m*-Hydrazodimethylanilin, Natrium-amalgam ebenso, Natriummethylat, das in verdünnter Lösung nicht reagirt, liefert bei äusserster Concentration glatt *m*-Azoxydimethylanilin.

Beim Behandeln des *m*-Azokörpers mit Zinnsalz, oder des Hydrazokörpers mit Säure erhält man ein Tetramethyldiamidobenzidin, (welches mit dem von Michler und Perger und Ulzer isomer ist) neben Dimethyl-*m*-phenylendiamin und einer dritten nicht genauer charakterisirten Base.



Beim Behandeln von *m*-Nitrodimethylanilin mit schwachen Reductionsmitteln bildet sich fast stets das Azoxyderivat, jedoch gleichzeitig mit dem Azokörper, von dem es wegen der grossen Aehnlichkeit beider sehr schwer zu trennen ist. Deshalb war es angezeigt, eine Methode zu suchen, nach welcher der Azoxykörper allein erhalten werde; als solche erwies sich nach zahlreichen Versuchen die Reduction mit Natriummethylat in höchst concentrirter Lösung, wobei der Azoxykörper in fast quantitativer Ausbeute sich bildet.

20 g *m*-Nitrodimethylanilin werden mit einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g Methylalkohol zunächst auf 100°, dann, zur Verjagung des Alkohols, auf 125° erhitzt, bis ein homogener Brei entstanden ist. Man erhitzt noch 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei man durch Rühren und eventuelles Nachgiessen von Alkohol die Masse vor vollständigem Eintrocknen bewahren muss. Zu diesem Zwecke wurde ein geradwandiger Porcellanbecher mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein T-Rohr geführt war. Durch dessen seit-

<sup>1)</sup> Groll, diese Berichte 29, 198.

liche Oeffnung entweichen die Dämpfe, während das obere Ende wiederum durch einen Stopfen verschlossen ist, durch den ein unten gekrümmter, oben mit Handhabe versehener Glasstab geführt wird.

Nach Beendigung dieser Operation wird mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Azoxykörper abfiltrirt, gewaschen, und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisirt. In Wasser ist er unlöslich, mit Wasserdämpfen ein wenig flüchtig. Er bildet derbe orange-rothe Krystalle vom Schmp. 88—89°. Mit Säuren giebt er farblose lösliche Salze.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O$ .

Procente: C 67.60, H 7.04, N 19.71.

Gef. » » 67.78, » 7.08, » 20.07.

Das Chlorhydrat wird erhalten, indem man zur alkoholischen Lösung der Base überschüssige Salzsäure und dann Aether zusetzt. Es bildet weisse Nadeln, die selbst in absolutem Alkohol gut löslich sind. Viel Wasser zersetzt das Salz.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl$ .

Procente: Cl 19.88.

Gef. » » 19.95.

Das Chloroplatinat wird durch Zusatz von Platinchlorid zur sauren Chlorhydratlösung als gelber, krystallinischer, in Wasser und Alkohol wenig löslicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.02.

Gef. » » 28.10.

Das saure Sulfat wird analog dem Chlorhydrat erhalten. Es bildet farblose Nadeln, die in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  40.83.

Gef. » » I 41.02, II 40.90.

Das Oxalat wird erhalten durch Auflösen der Base in heisser, überschüssiger, wässriger Oxalsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in blassgelben Nadeln aus. Leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol; gegen Wasser beständiger, als das Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_2H_2O_4$ .

Procente:  $C_2H_2O_4$  38.79.

Gef. » » 38.52.

Das Pikrat, gewonnen durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure, bildet lebhaft rothe, glänzende, spitze Pyramiden. Etwas löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3.OH$ .  
 Procente:  $C_6H_5(NO_2)_3.OH$  61.72.  
 Gef. » » 61.85.

Das Ferrocyamid wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der Base mit nach Liebig<sup>1)</sup> bereiteter alkoholischer Ferrocyanwasserstoffsäure. Blassgelbe Nadelchen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4O \cdot H_4FeCy_6$ .  
 Procente:  $Fe_2O_3$  16.00.  
 Gef. » » 15.59.

#### Methylierung von *m*-Azoxyanilin.

Zur Identificirung des *m*-Azoxydimethylanilins sollte derselbe Körper durch Methylierung des *m*-Azoxyanilins dargestellt werden. — In einer vor 10 Jahren ausgeführten, aber nicht veröffentlichten Arbeit haben Rosenstiehl und Noelting nachgewiesen, dass das Haarschäufel'sche<sup>2)</sup> Hydrazoanilin Azoxyanilin ist, indem sie es einerseits durch heisse conc. Schwefelsäure in 2 isomere Oxyazoaniline, andererseits nach Sandmeyer in Dibromazoxybenzol überführten, welches mit dem von Gabriel<sup>3)</sup> beschriebenen identisch war. —

Das *m*-Azoxyanilin wurde von demselben folgendermaassen gewonnen, und auch von uns jetzt in der gleichen Weise dargestellt.

50 g *m*-Nitranilin werden in 1 L Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen kochend filtrirt, und allmählich 50 g Zinkstaub und 300 ccm Natronlauge von 38° B. zugegeben. Man lässt ungefähr 2 Stunden kochen — (das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die Dämpfe nicht mehr nach Nitranilin riechen und die Lösung farblos wird) — filtrirt nach dem Erkalten, und entzieht dem zinkhaltigen Niederschlage das *m*-Azoxyanilin durch siedenden Alkohol. Beim Erkalten scheidet es sich in hübschen gelben Nadeln vom Schmp. 150° ab. — Die Methylierung geschieht entweder durch Erhitzen des Bromhydrats mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100°, oder durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl unter denselben Bedingungen.

Das Bromhydrat wird durch Auflösen der Base in überschüssigem conc. Bromwasserstoff, und Fällen mit Alkohol und Aether in Form von weissen Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4O \cdot 2HBr$ .  
 Procente: Br 41.41.  
 Gef. » » 41.30.

Methylierung mittels des Bromhydrats. Das Bromhydrat wird mit einem kleinen Ueberschuss Methylalkohol einige Stunden im

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 65, 224. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 135, 164. <sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1405.

Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser aufgenommen; beim Uebersättigen mit Ammoniak fällt ein orangerother Niederschlag, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Er zeigt alle Eigenschaften des aus *m*-Nitrodimethylanilin erhaltenen *m*-Azoxydimethylanilins. In der Mutterlauge findet sich etwas Brommethyl-Additionsproduct.

Methylierung mittels Methyljodids. 2 g *m*-Azoxyanilin, 6 g Methyljodid, 1 g Soda und 20 g Methylalkohol werden 4 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Rohr angefüllt mit kleinen gelben Krystallen, die abgepresst und zur Entfernung des Jods mit wässriger Schwefligsäure-Lösung behandelt werden. Aus Wasser krystallisirt, erweisen sie sich als Jodmethylat des *m*-Azoxydimethylanilins. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Aether und Benzol. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{20}N_4O(CH_3J)_2$ .

Procente: J 44.71.

Gef. » » 44.47, 44.39.

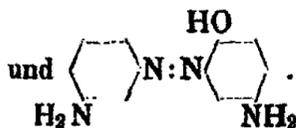
Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird es leicht in die Ammonium-Base übergeführt. Diese ist sehr unbeständig. Schon bei mehrmaligem Abdampfen der Lösung wird Methylalkohol abgespalten.

Das gleiche Jodmethylat wird durch Behandeln des *m*-Azoxydimethylanilins mit Methyljodid in geschlossenem Rohr erhalten.

Durch diese Versuche wird die Constitution des vorliegenden *m*-Azoxydimethylanilins, wie die des *m*-Azoxyanilins von Rosenstiehl und Noelting festgelegt.

Umlagerung des *m*-Azoxydimethylanilins mit conc. Schwefelsäure. Durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure erhielten Wallach<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit Belli und Kiepenheuer aus Azoxybenzol Oxyazobenzol,  $\langle \text{---} \rangle N : N \langle \text{---} \rangle OH$ , Rosenstiehl und

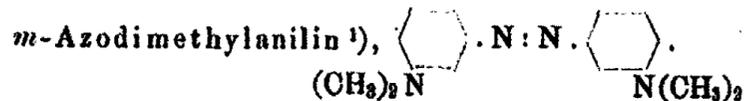
Noelting aus *m*-Azoxyanilin 2 Oxyazoaniline,  $\langle \text{---} \rangle N : N \langle \text{---} \rangle OH$



Die gleiche Reaction wurde auf *m*-Azoxydimethylanilin angewandt. 1 Theil wurde mit 10 Theilen Schwefelsäure von 100 pCt. während 3 Stunden auf 110° erhitzt, wobei die Farbe der Lösung von Orange in Roth umschlug. Man giesst in Wasser und übersättigt mit Natronlauge; der sich ausscheidende braune Niederschlag löst sich in noch

<sup>1)</sup> Lauth l. c.

mehr Natronlauge mit dunkel rothbrauner Farbe. Wird diese Lösung filtrirt, um sie von etwas Harz zu befreien, und mit Kohlensäure gefällt, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, der jedoch an der Luft ausserordentlich rasch dunkel und schmierig wird, sodass es trotz vielfacher Versuche nicht möglich war, den Körper rein zu erhalten. Wahrscheinlich befindet sich die Hydroxyl-Gruppe in *o*-Stellung zur  $N(CH_3)_2$ -Gruppe.



Der Körper wird am leichtesten rein erhalten, wenn man die Reduction des Nitrokörpers bis zur Bildung des Hydrazoderivats gehen lässt, das sich glatt zum Azokörper zurückoxydiren lässt.

Zu einer Lösung von 100 g *m*-Nitrodimethylanilin in 500 ccm Alkohol werden langsam 125–150 g Zinkstaub und 50–50 ccm Natronlauge von 38° B. zugegeben. Eine zu grosse Menge Zinkstaub wirkt in doppelter Weise schädlich: einmal wird dadurch die Bildung von Dimethyl-*m*-Phenylendiamin befördert, andererseits wird durch Zusammenballen der Masse ein Theil des Nitrokörpers der Reaction entzogen. An Natronlauge genügt etwa der fünfte Theil der theoretisch erforderlichen Menge — was übrigens, wie wir später sehen werden, keineswegs für alle derartigen Reductionen zutrifft. — Im vorliegenden Falle verfährt man am besten wie folgt:

Zur warmen alkoholischen Lösung des Nitrokörpers fügt man etwa den dritten Theil der erforderlichen Zink-Menge und einige Tropfen Natronlauge. Es beginnt alsbald eine heftige Reaction, die etwa 20 Minuten anhält. Wird sie schwächer, so fügt man abwechselnd kleine Mengen Zink und Natronlauge hinzu, bis 125 g Zink verbraucht sind, und eine neue Menge Natronlauge keine sichtbare Reaction mehr hervorruft. Man erhitzt dann noch auf dem Wasserbade, bis die anfangs rothe Lösung schwach gelb geworden ist (etwa 20 Min.). Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten prachtvolle rothe Nadeln ab. Das abfiltrirte Zinkoxyd wird mit den alkoholischen Mutterlaugen, dann mit viel Alkohol von dem in beträchtlicher Menge anhaftenden Azokörper befreit. Die vereinigten Laugen werden stark concentrirt und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag nebst den zuerst ausgeschiedenen Krystallen wird gut gewaschen und aus Alkohol, Benzol oder Ligroin umkrystallisirt. Das *m*-Azodimethylanilin bildet schöne rothe Nadeln vom Schmp. 118°, die unlöslich sind in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol. Mit Säuren bildet es lösliche Salze, die sich in folgenden Punkten von denen des Azoxykörpers unterscheiden: 1. sie sind orange gefärbt (jene farblos), 2. sie sind gegen Wasser beständiger,

<sup>1)</sup> Lauth, l. c.

3. sie sind beträchtlich schwerer löslich und krystallisiren gut, meist in Tafeln, während jene schwierig, und zwar in Nadeln, krystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4$ .

Procente: C 71.64, H 7.46, N 20.89.  
Gef. » » 71.72, » 7.50, » 21.04.

Das Chlorhydrat, erhalten durch Auflösen der Base in concentrirter Salzsäure und Fällen mit Alkohol und etwas Aether, bildet goldgelbe Blättchen, die unter dem Mikroskop als regelmässige Sechsecke erscheinen. Durch viel Wasser theilweise zersetzt, sehr leicht löslich in angesäuertem Wasser, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$ .

Procente: Cl 18.83.  
Gef. » » 18.94, 18.71.

Das Chloroplatinat wird durch Vermischen der sauren Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid-Lösung als oranger krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 28.30.  
Gef. » » 28.51.

Das Sulfat, analog dem Chlorhydrat dargestellt, bildet gelbglänzende rhombische Blättchen, die leicht löslich sind in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, schwer in absolutem. Sie enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das sie bei  $100^\circ$  abgeben.

Analysen: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2SO_4$  39.20,  $H_2O$  7.20.  
Gef. » » 39.33, 39.17, » 7.06.

Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  42.24.  
Gef. » » 42.06.

Das Oxalat wird analog dem des Azoxykörpers erhalten. Orange-glänzende rhombische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_2H_2O_4$ .

Procente:  $C_2H_2O_4$  40.18.  
Gef. » » 39.87.

Das Pikrat fällt als feinkrystallinisches gelbes Pulver beim Zusammengiessen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure. Selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ .

Procente:  $C_6H_3(NO_2)_3OH$  63.09.  
Gef. » » 63.02.

Das Ferrocyanid wird analog dem des Azoxykörpers als gelber krystallinischer, wenig alkohol-löslicher Niederschlag erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4 \cdot H_4FeCy_6$ .

Procente:  $Fe_2O_3$  16.58.

Gef. » » 16.41.

#### Darstellung von *m*-Azoanilin.

In derselben Weise, wie das *m*-Azoxydimethylanilin, sollte auch das *m*-Azodimethylanilin durch Methylierung des *m*-Azoanilins identificirt werden.

Das *m*-Azoanilin ist unter diesem Namen nicht beschrieben worden, gleichwohl aber hat es Graeff<sup>1)</sup> unter Händen gehabt, der es für Hydrazoanilin hielt. Der Irrthum wurde von Rosenstiehl und Noelting im Laufe einer nicht veröffentlichten Arbeit nachgewiesen, und zwar durch folgende Thatsachen: 1. mit Mineralsäuren liefert der Graeff'sche Körper kein Benzidinderivat, sondern lösliche Salze; 2. er ist selbst durch heisse Schwefelsäure nicht oxydirbar; 3. er ist nicht farblos oder schwach gefärbt, wie die Hydrazokörper, sondern lebhaft orangeroth. — Die Graeff'schen Analysen stimmen, bei der geringen Differenz in der procentigen Zusammensetzung beider Körper, so gut auf Azo-, wie auf Hydrazo-Anilin; dass in der That Azoanilin vorliegt, wurde direct durch Ueberführung des Graeff'schen Körpers (nach Sandmeyer) in das bei 150° schmelzende, von Gabriel<sup>2)</sup> beschriebene *m*-Dijodazobenzol nachgewiesen, welches von dem bei 88—89° schmelzenden *m*-Dijodhydrazobenzol leicht zu unterscheiden ist. Das von Gebeck<sup>3)</sup> durch Reduction von Nitrobenzol-azo-salicylsäure erhaltene angebliche Hydrazoanilin ist gleichfalls Azoanilin.

Wir stellten das Azoanilin in folgender Weise dar: Der bei der Darstellung des *m*-Azoxyanilins (s. o.) erhaltene Niederschlag von Azoxyanilin, Zink und Zinkoxyd wird in einer nicht zu grossen Menge Alkohol gelöst, mit 15 g Kalilauge und 15 g Zink versetzt, und einige Zeit im Sieden erhalten. Unter heftiger Wasserstoff-Entwicklung wird die Flüssigkeit fast farblos. Man filtrirt, laugt den Rückstand mit viel Alkohol aus, und fällt die stark eingedampften Laugen mit Wasser.

Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete der Niederschlag orangegelbe Nadeln vom Schmp. 144°. Mit conc. Schwefelsäure trat noch theilweise Umlagerung in Oxyazoanilin ein; der Körper wurde mit Hilfe dieser Reaction gereinigt, und schmolz nach mehrmaligem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol unscharf bei 154—156°. Das *m*-Azoanilin

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 229, 341.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 1410.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 251, 193.

ist wenig löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol. Die Salze sind gelb und beständig.

Die Methylierung wurde nach den beiden, beim Azoderivat beschriebenen Methoden vorgenommen.

Das Bromhydrat bildet gelbe, leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_4 \cdot 2HBr$ .

Procente: Br 42.78.

Gef. » » 13.20.

Bei der genau wie oben ausgeführten Methylierung bildete sich ein blavioletter Farbstoff, vermuthlich ein Indulin. Diese Farbstoffbildung scheint nur bei unsubstituirten Azoanilinen stattzufinden, da das *m*-Azodimethylanilin mit Methyljodid das Jodmethylat giebt. Die Methylierung der Azobase mit Methyljodid und Soda lieferte gleichfalls einen violetten Farbstoff.

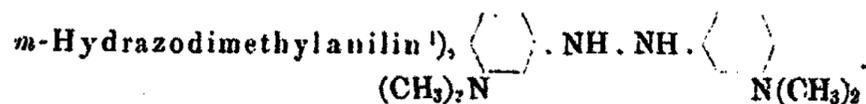
Das *m*-Azodimethylanilin-Jodmethylat,  $J(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3J$ , wird erhalten durch Erhitzen des *m*-Azodimethylanilins mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlussrohr auf  $100^\circ$ . Die beim Erkalten sich bildenden orangegelben Krystalle werden mit Schwefligsäure behandelt und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bräunen sich bei  $190^\circ$  und schmelzen unter Zersetzung bei  $230^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4(CH_3J)_2$ .

Procente: J 46.01.

Gef. » » 45.75.

Feuchtes Silberoxyd führt das Jodmethylat in die Ammoniumbase über, welche noch unbeständiger ist, als die des Azoxykörpers: sie zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung bereits vollständig in *m*-Azodimethylanilin und Methylalkohol.



Zu einer heissen Lösung von 15 g *m*-Azodimethylanilin in 100 g Alkohol fügt man nach und nach 150 g 3-procentiges Natriumamalgam, und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Während man einen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durchleitet, destillirt man nun  $\frac{2}{3}$  des Alkohols ab, und fällt mit ausgekochtem Wasser. Man trennt vom Quecksilber, saugt rasch ab, immer im Kohlensäurestrom, und wäscht zur Entfernung der gebildeten Natronlauge mit ausgekochtem Wasser. Der möglichst schnell zwischen Papier, dann im Vacuumexsiccator getrocknete

<sup>1)</sup> Von Lauth, l. c., erhalten, aber nicht isolirt.

Niederschlag wird in wenig Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Das in weissen Nadeln gefällte *m*-Hydrazodimethylanilin wird durch Krystallisation aus Aether völlig rein erhalten. Es ist äusserst löslich in Benzol, weniger in Alkohol, kaum in Ligroin. Schmp. 99–100°. In feuchtem Zustande oder in Lösung sehr oxydabel, ist es vollständig trocken ziemlich beständig. Durch Mineralsäure wird es in 2 oder 3 isomere Benzidin- oder Diphenylin- bzw. Semidin-Derivate umgelagert.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{23}N_4$  (Hydrazokörper).

Procente: C 71.11, H 8.14, N 20.74.

Gef. » » 70.89, » 8.16, » 20.85.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{20}N_4$  (Azokörper) Procente: C 71.64, H 6.46, N 20.90.

#### Tetramethyldiamidobenzidin<sup>1)</sup>.

1. Reduction von *m*-Azodimethylanilin. Zu einer Lösung von 50 g *m*-Azodimethylanilin in 500 g Alkohol fügt man nach und nach 30 g Zinn gelöst in 200 g Salzsäure. Man erhitzt die anfangs rothe Lösung, bis sie über Braun in Grün übergegangen ist. Dann verjagt man  $\frac{2}{3}$  des Alkohols, und giesst die violett gewordene Flüssigkeit unter guter Kühlung in viel überschüssige Natronlauge. Den braunen Niederschlag filtrirt man ab, löst ihn in Salzsäure, und fügt zu der violetten Lösung Ammoniak, bis sie grün wird. Ausgeschiedenes Zinnoxyd wird abfiltrirt, und das Filtrat durch weiteren Ammoniakzusatz gefällt. Die so erhaltene Base wird zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin krystallisirt. Ist sie noch gefärbt, so löst man sie in Alkohol, fügt Salzsäure im Ueberschuss zu, und fällt mit Aether. Durch Lösen des gut abgepressten Chlorhydrates in Wasser und Zersetzen mit Ammoniak erhält man die Base rein weiss. Die Ausbeute beträgt nur 20–25 pCt. an Tetramethyldiamidobenzidin.

2. Umlagerung von *m*-Hydrazodimethylanilin. Man thut am besten, den Hydrazokörper nicht zu isoliren, sondern die bei der Reduction des Nitrodimethylanilins erhaltene rohe Lauge aufzuarbeiten: man fügt nach beendeter Reduction 550 g Salzsäure auf 100 g Nitrokörper allmählich hinzu, erhitzt noch  $\frac{1}{4}$  Stunde, und giesst die erkaltete Flüssigkeit in 1 L Ammoniak. Während die Diphenyline und Dimethyl-*m*-Phenylendiamin in Lösung bleiben, wird das Benzidin mit wenig Zinkoxyd niedergeschlagen. Man krystallisirt es aus Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin um; eventuell reinigt man es, wie oben angegeben, über das Chlorhydrat. Die Ausbeute an Benzidin beträgt etwa 60 pCt., an löslichen Basen ca. 25 pCt. Das Tetramethyldiamidobenzidin krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 166.5

<sup>1)</sup> Auch von Lauth, l. c., dargestellt.

— 166° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser und Ligroin; ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{23}N_4$ .

Procente: C 71.11, H 8.14, N 20.73.

Gef. » » 71.13, » 8.17, » 21.14.

Charakteristisch für die Base ist folgende Reaction: fügt man zu ihrer sauren, selbst stark verdünnten Lösung einen Tropfen Nitrit, so entsteht eine intensive Violetfärbung, die rasch in Gelbbraun übergeht; vermuthlich bildet sich ein Bismarckbraun. Wird mehr als ein Mol.  $HNO_2$  zugesetzt, so erfolgt heftige Stickstoffentwicklung.

Lässt man zu einer stark sauren Lösung des Sulfates Nitrit langsam zutropfen, so entsteht in sehr geringer Menge ein sehr schwer löslicher Körper, der seinen Reactionen nach das Tetramethyldiamidodiphenol ist. Wegen der zu geringen Ausbeute konnte er nicht näher untersucht werden.

Beim Behandeln der Base mit Acetanhydrid erhält man einen gelben, unter 100° schmelzenden Körper, der sich nicht krystallisiren lässt. Er ist in Alkohol löslich, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol.

Das Chlorhydrat, dargestellt durch Lösen der Base in einem geringen Ueberschuss conc. Salzsäure und Fällen mit Alkohol und Aether, bildet farblose Nadelchen, die leicht löslich sind in Wasser, schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{27}N_4 \cdot 4 HCl$ .

Procente: Cl 34.13.

Gef. » » 34.32.

Der durch Zufügen von Platinchlorid entstehende grünlich-gelbe Niederschlag zersetzt sich beim Waschen.

Das Bromhydrat, analog dem Chlorhydrat dargestellt, bildet farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{29}N_4 \cdot 4 HBr$ .

Procente: Br 53.87.

Gef. » » 53.52.

Das Sulfat erhält man durch Zufügen überschüssiger Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base, und Fällen mit Aether. Farblose Kryställchen, äusserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{29}N_4 \cdot H_2SO_4$ .

Procente:  $H_2SO_4$  42.06.

Gef. » » 42.31.

Das Oxalat ist infolge seiner enormen Löslichkeit in Wasser und Alkohol sehr schwer von überschüssiger Oxalsäure zu trennen.

## Diphenylene.

Neben dem eben beschriebenen Benzidin und Dimethyl-*m*-Phenyldiamin können bei der Reduction noch Diphenylene bzw. Semidine entstehen.

Zur Isolirung dieser Basen wurde die bei der Darstellung des Benzidins erhaltene alkalische Mutterlauge (s. o.) mit Toluol ausgeschüttelt; die Toluollösung mit verdünnter Salzsäure extrahirt, und diese Lösung (braun mit blauer Fluorescenz) bis zur Syrupdicke eingedampft. Nach einigen Wochen war die Masse krystallinisch geworden. Die Krystalle wurden scharf abgepresst, in Wasser gelöst, und unter Kühlung mit Ammoniak versetzt: es entstand ein flockiger weisser Niederschlag, der sich an der Luft sehr rasch violett färbte. In derselben Weise behandelt, lieferte die syrupöse Lauge einen weniger reinen Niederschlag.

Alle Versuche, die so erhaltenen Basen zu krystallisiren, blieben erfolglos: beim Erkalten der Benzol-, Alkohol- oder Ligroin-Lösungen scheidet sich nichts ab, beim Eindampfen erhält man schwarze Schmierer.

Es wurde deshalb das Chlorhydrat rein dargestellt, die Base ausgefällt, in Alkohol gelöst, und durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure und Aether wieder das Chlorhydrat gefällt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$ .

Procente: N 11.47, HCl 30.04.

Gef. » » 11.21, 11.59, » 30.48.

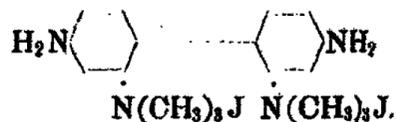
Infolge der grossen Substanzverluste beim Reinigen mussten wir auf weitere Identificirung der Base verzichten. Doch spricht ihr Verhalten entschieden dafür, dass ein Diphenylderivat vorliegt. Auch der Schmelzpunkt — er wurde bei der aus dem Chlorhydrat erhaltenen Base unscharf bei  $100^{\circ}$  gefunden — bietet eine Analogie mit dem gegenüber dem Benzidin ( $122^{\circ}$ ) niedrigeren Schmelzpunkt des einfachen Diphenylins ( $45^{\circ}$ ).

## Methylierung des Tetramethyldiamidobenzidins.

## Dijodmethylat des Tetramethyldiamidobenzidins.

Werden 13.5 g Tetramethyldiamidobenzidin und 15 g Jodmethyl in Methylalkohol gelöst, so beginnt bereits in der Kälte eine heftige Reaction. Die spontane Erwärmung unterstützt man durch etwa  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln ab, die man zur Entfernung des Jods mit Schwefligsäure behandelt, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schöne farblose Nadeln, gut löslich in heissem, wenig in

kaltem Wasser und Alkohol. Feuchtes Silberoxyd setzt die Ammoniumbase in Freiheit, welche man durch Eindampfen der wässrigen Lösung (im Vacuum) und Krystallisiren aus Alkohol rein erhält. Die Analyse zeigt, dass zwei Methyljodidgruppen angelagert sind; die Verbindung ist demnach

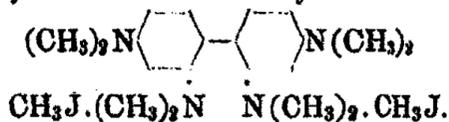


Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ .

Procente: J 45.85.

Gef. » » 46.10.

Dijodmethylat des Octomethyldiamidobenzidins,



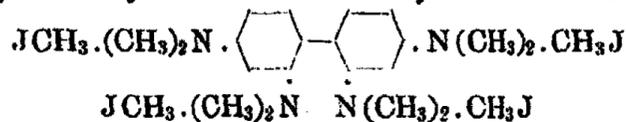
Aus dem vorigen Körper stellt man zunächst durch Auflösen in etwas überschüssigem Bromwasserstoff und Fällen mit Alkohol und Aether das Bromhydrat dar. Dies erhitzt man drei Stunden lang mit der theoretischen Menge Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$ . Nach dem Erkalten behandelt man den Rohrinhalt nacheinander mit Schwefligsäure und Ammoniak, löst ihn in heissem Wasser, und macht durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd die Ammoniumbase frei. Diese liefert, mit überschüssigem Jodwasserstoff behandelt, das Jodhydrat des Octomethyldiamidobenzidindijodmethylates, welches seinerseits, mit überschüssigem Ammoniak behandelt, das gesuchte Jodmethylat giebt. Es bildet lange farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei  $190^\circ$  schmelzen. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ .

Procente: J 41.64.

Gef. » » 41.71.

Tetrajodmethylat des Octomethyldiamidobenzidins,



Dieser Körper bildet sich leicht bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzidin mit überschüssigem Jodmethyl und der theoretischen Menge Soda. Das nebenher entstehende Dijodmethylat ist infolge seiner viel geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser leicht zu entfernen. Das Tetrajodmethylat bildet glänzende weisse Nadeln, sehr leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Wasser; es schmilzt

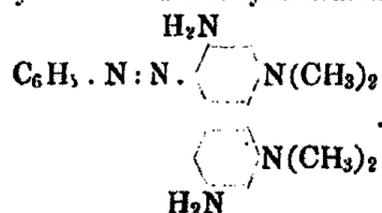
unter Zersetzung bei 205°. Die höchste für Jod gefundene Zahl ist 54.05 pCt., gegen 56.92 pCt. der Theorie; es scheint also, dass der Körper leicht zersetzlich ist.

Das Octomethyldiamidobenzidin ist durch Methylierung des tetramethylieren Körpers nicht zu erhalten, da sich stets vorzugsweise die beschriebenen Jodmethylate bilden. Diese aber spalten selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° kaum Jodmethyl ab, während beim Erhitzen auf 150° im Oelbade vollständige Zersetzung eintritt.

Eine sehr geringe Menge der Base wurde erhalten durch 3-stündiges Erhitzen vom Bromhydrat-Sulfat des Tetramethyldiamidobenzidins mit der theoretischen Menge Methylalkohol auf 100°. Durch Ammoniak wurde aus der wässrigen Lösung des Reactionsproductes ein weisser Körper gefällt, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 176—178° krystallisirte. Leider konnte er wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden, dass aber thatsächlich der gesuchte Körper vorlag, wird auch durch die Bildung eines grünen Nitrosoderivates auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  wahrscheinlich.

#### Farbstoffderivate des Tetramethyldiamidobenzidins.

##### Monophenylazotetramethyldiamidobenzidin,

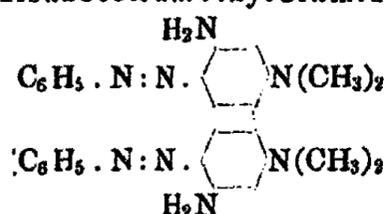


Mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid kuppelt das Tetramethyldiamidobenzidin leicht bei Gegenwart von Natriumacetat. Man fällt den Farbstoff mit Ammoniak, filtrirt, wäscht mit Wasser und verdünntem Alkohol, und fällt den vorher getrockneten Körper aus seiner benzolischen Lösung mit Ligroin. Er bildet mikroskopische orange-farbene Nadeln vom Schmp. 220—221°, die in Benzol leicht löslich sind, schwer in Alkohol und Ligroin. Die Färbungen auf thierischer Faser und Tanninbeize sind braun.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_6$ .

Procente: N 22.45.  
Gef. » » 22.66.

##### Diphenyldisazotetramethyldiamidobenzidin.



wird analog dem vorigen Körper mit 2 Mol. Diazobenzol erhalten

Dem Monoazoderivat in Aussehen und Eigenschaften sehr ähnlich; die Färbungen sind röther.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{30}N_8$ .

Procente: N 23.12.

Gef. » » 23.40, 23.12.

Das Chloroplatinat bildet rothbraune Kryställchen, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

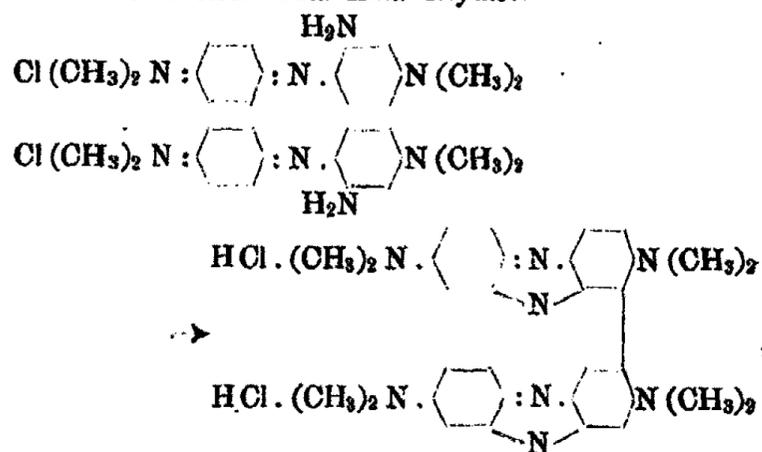
Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{30}N_8 \cdot 4HCl \cdot PtCl_4$ .

Procente: Pt 20.24.

Gef. » » 20.79.

Die Farbstoffe mit 1 und 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure sind wasserlöslich, und färben ähnlich, jedoch beträchtlich schwächer, als die nicht sulfonirten.

Als nur einseitig substituirtes *m*-Diamin reagirt das Tetramethyldiamidobenzidin mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin unter Bildung eines Indamins. Bei der essigsaurigen Condensation erhält man eine grüne Lösung, aus der sich der Farbstoff jedoch nicht isoliren lässt, weil er sich sehr leicht zum Azin oxydirt:



wobei die Farbe in Heliotrop übergeht. Die Reaction ist völlig analog der Bildung von Toluylenblau und Toluylenroth. Das Chlorzink-Doppelsalz des Azins bildet violette Stücke, die dem Methylviolet ähneln, das Chlorhydrat ein blaues Pulver. Die wässrigen und alkoholischen Lösungen sind prachtvoll heliotropfarbig. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct an; die Töne sind lebhaft blau-violet.

#### Farbstoffderivate des Tetramethyldiamidodiphenylins.

Die Azofarbstoffe sind denen des isomeren Benzidins durchaus analog, jedoch ergiebiger. Die Azine, im übrigen gleichfalls analog, zeigen den charakteristischen Unterschied von den Benzidinderivaten, dass sie ungebeizte Baumwolle sozusagen nicht anfärben. Diese

Thatsache ist eine wesentliche Stütze für die von uns angenommene Diphenylin-Formel.

#### Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins.

*p*-Azoxydimethylanilin. Die partielle Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins verläuft weit weniger glatt, als die des *m*-Derivates, hauptsächlich wegen der geringen Alkohol-Löslichkeit. Da man ausserdem bei allen alkalischen Reductionen des *p*-Derivates mehr oder weniger Azodimethylanilin und Dimethyl-*p*-Phenylendiamin erhält, so geht man zur Reindarstellung des Körpers viel besser vom Nitrosodimethylanilin aus. Auf diesem Wege ist er bereits von Schraube<sup>1)</sup>, sowie von O. Fischer und Wacker<sup>2)</sup> dargestellt worden, deren Angaben wir nichts hinzuzufügen haben.

*p*-Azodimethylanilin. Die alkalische Reduction des *p*-Azoxydimethylanilins zu *p*-Azodimethylanilin verläuft gleichfalls sehr unglatt. Der durch häufiges Umkrystallisiren von den mitentstehenden Reductionsproducten befreite Körper bildet orangefarbene Nadeln mit stahlblauem Reflex, die bei 265° schmelzen.

In Beilstein's Handbuch<sup>3)</sup> werden 3 *p*-Azodimethylaniline genannt: 1) ein von Barbier und Vignon<sup>4)</sup> beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von gleichen Molekülen Anilin und Nitrodimethylanilin neben *p*-Dimethylphenosafranin erhaltenes, Schmp. 218—220°, 2) ein durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin in ätherischer Lösung von O. Fischer und Wacker<sup>5)</sup> dargestelltes, Schmp. 255°, endlich 3) das Dimethylanilinazylin, dargestellt von Lippmann und Lange<sup>6)</sup> durch Durchleiten von NO durch eine alkoholische Dimethylanilin-Lösung, von Noetting und Kohn durch essigsäure Combination von Dimethylamidoparadiazobenzolchlorid mit Dimethylanilin, von Noetting und Baumann durch Methylierung des *p*-Amidobenzol-azo-dimethylanilins.

Da theoretisch nur ein *p*-Azodimethylanilin möglich ist, so wünschen wir, gleichzeitig mit dem unseren die Producte der anderen Forscher zu identificiren.

Das Barbier-Vignon'sche Product scheint sich nicht immer zu bilden, denn wir haben es trotz genauer Einhaltung der Vorschriften nicht erhalten können, während wir die Angaben von Fischer und Walker bestätigt haben. Das nach der Methode dieser Autoren erhaltene Product ist dem durch Reduction des *p*-Nitrodimethylanilins gewonnenen durchaus ähnlich, und vermuthlich ein Gemisch von Azoxy- und Azo-Dimethylanilin. Bei der sehr geringen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 619.

<sup>2)</sup> 1890, p. 1137 f.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2612.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 2612.

<sup>5)</sup> Bl. 48, 637.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 13, 2136.

Ausbeute war der Nachweis von Azoxy-Körper nicht möglich; der Schmelzpunkt, den wir nach wiederholtem Umkrystallisiren bei  $260 - 261^{\circ}$  fanden, wäre bei weiterer Reinigung wohl noch auf  $265^{\circ}$  gestiegen. Zahlreiche Reactionen bewiesen indessen zur Genüge die Identität der oben unter 2 und 3 genannten Producte mit unserem, durch Reduction des Nitro- oder Azoxy-Körpers gewonnenen.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

517. R. Haller und St. v. Kostanecki: Ueber das  
3.4-Dioxycinnamylidencumaranon.

(Eingegangen am 1. December.)

In der vor einiger Zeit erschienenen Mittheilung von Kostanecki und Rossbach<sup>1)</sup> wurde darauf aufmerksam gemacht, dass in den ungesättigten Ketonen,  $R.CO.CH:CH.R'$ , die Atomgruppierung  $C:C$  als Chromophor functionirt. Wird nämlich im Benzalacetophenon,  $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$ , die doppelte Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in die einfache übergeführt, so resultiren Verbindungen, die trotz der Anwesenheit des Chromophors  $C:O$  vollständig farblos erscheinen.

Diese Beobachtung erklärt den von dem Einen von uns<sup>2)</sup> vor Kurzem hervorgehobenen Unterschied in den Farbenreactionen der ungesättigten Oxyketone<sup>3)</sup> und der bis dahin bekannten Oxyketone von dem Typus  $R.CO.R'$  in befriedigender Weise. Die letzteren Verbindungen enthalten nur ein Chromophor  $C:O$ , die ungesättigten Oxyketone hingegen zwei benachbarte Chromophore  $C:O$  und  $C:C$ . Während nun die einfachen Oxyketone sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und auf Thonerdebeize gelbe Färbungen erzeugen, liefern die ungesättigten Oxyketone meist orange oder roth gefärbte alkalische Lösungen und färben die Aluminiumbeize orange<sup>4)</sup> an. Durch das Hinzutreten des Chromophors  $C:C$  zu dem Chromophor  $C:O$  wird somit die Nüance der Oxyketone tiefer, d. h. sie wird nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben.

Es entstand nun eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Frage: Was erfolgt, wenn wir noch ein Chromophor, sei es ein

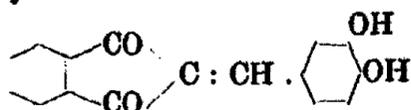
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1492.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1184.

<sup>3)</sup> Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233, Kostanecki und Schneider, ebenda 29, 1891.

<sup>4)</sup> Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

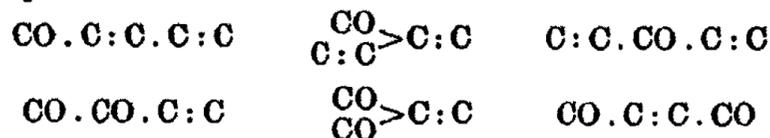
Carbonyl oder die Atomgruppierung C: C, zu den bereits vorhandenen zwei Chromophoren der ungesättigten Oxyketone hinzutreten lassen?

A priori war zu erwarten, dass man auf diesem Wege zu rothfärbenden Oxyketonen gelangen können würde, und in der That erzeugte das 3.4'-Dioxybenzalindandion



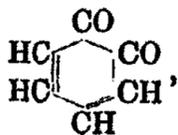
welches ein Chromophor mehr, als die ungesättigten Oxyketone, und zwar in benachbarter Stellung zu den beiden anderen enthält, auf Thonerdebeize ein gelbstichiges Roth. Da aber das Hinzufügen des dritten Chromophors zu den zwei Chromophoren der ungesättigten Oxyketone in verschiedener Weise erfolgen kann, so müssen weitere Versuche zeigen, welche Zusammenstellung von Chromophoren für die Darstellung roth färbender Oxyketone günstig und welche von geringerem Werthe sind.

Theoretisch gelangt man, je nachdem die drei Chromophore eine normale oder eine verzweigte Kette bilden, zu folgenden complexen Chromophoren:

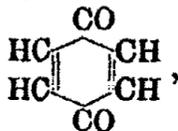


Vor der Hand interessirter uns aus folgendem Grunde besonders diejenigen von den eben angeführten Chromophoren, welche eine normale Kette bilden.

Die Chromophore CO · C : C · C : C und CO · CO · C : C enthalten dieselben Atomgruppierungen wie sie im o-Chinon,



angenommen werden, und die Chromophore C : C · CO · C : C und CO · C : C · CO würden dem p-Chinon,

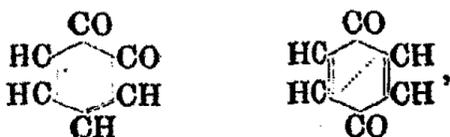


entsprechen. Bisher pflegte man in den Chinonen nur zwei Chromophore  $\begin{pmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{pmatrix}$  anzunehmen; jedoch geschieht dies nur deswegen, weil sich nur diese zwei Chromophore direct nachweisen lassen und weil man bisher keine Anhaltspunkte hatte, eine ähnliche Function auch den Gruppen CH : CH zuzuschreiben. Es scheint uns aber richtiger

zu sein, auch jeder der beiden (CH:CH)-Gruppen die Function eines Chromophors zuzuerkennen, sodass ein Chinonmolekül als ein aus vier zusammenhängenden Chromophoren bestehendes Chromogen aufzufassen wäre.

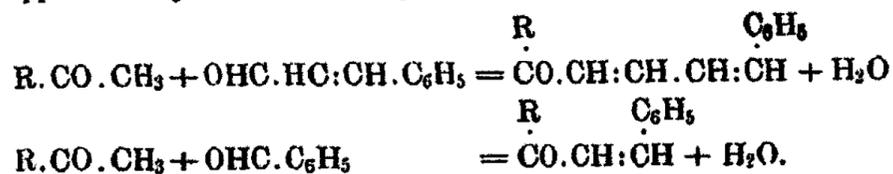
Die Eigenschaften der Oxychinone stehen mit dieser Auffassung gut im Einklang. Es wurde nämlich von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bereits betont, dass die beizenziehenden Oxychinone, im Gegensatz zu den gelb färbenden Oxyketonen, die Thonerdebeize nicht rein gelb, sondern meistens roth anfärben, und dass die ungesättigten Oxyketone somit als eine Brücke zwischen den Oxyketonen und den Oxychinonfarbstoffen erscheinen, indem sie auf Thonerdebeize orange Färbungen erzeugen.

Nun enthalten die beiden Chinone zweimal die Chromophore der ungesättigten Ketone:



welch erstere ringförmig mit einander verkettet, sich in ihrer Wirkung unterstützen können<sup>2)</sup>, sodass der Effect zu Stande kommt, den wir bei den Ausfärbungen mit Oxychinonen wahrnehmen.

Unsere weiteren Versuche werden zeigen, in wie weit solche gegenseitige Unterstützung der Chromophore CO und C:C stattfindet. In der heutigen Mittheilung referiren wir über die Verbindungen, die das dreifache Chromophor CO . C : C . C : C enthalten. Dieselben sind aus Zimmtaldehyd und den Ketonen in derselben Weise erhältlich, wie aus Benzaldehyd und den Ketonen die ungesättigten Ketone mit dem Doppelchromophor CO . C : C gewonnen werden:



Zur besseren Uebersicht stellen wir in der folgenden Tabelle die mittels Zimmtaldehyd gewonnenen Verbindungen neben den unter Anwendung von Benzaldehyd dargestellten zusammen. In derselben ist die Ketoncomponente durch die Ketone: Aceton, Acetophenon, Resacetophenondiäthyläther, sowie durch chromophorreichere, ketonartige Verbindungen, das Indandion und das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, gebildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 80, 1138.

<sup>2)</sup> Beim *o*-Chinon kann auch eine gegenseitige Unterstützung der benachbarten, gleichartigen Chromophore stattfinden.

Componenten		Name	Formel	Farbe der Krystalle	Lösungsfarbe in conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Keton	Aldehyd				
Aceton	Benzaldehyd	Benzalaceton <sup>1)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	farblos	gelb, kryst. orange
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenaceton <sup>2)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	schwach gelb	orange
Acetophenon	Benzaldehyd	Bezalacetophenon <sup>3)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	hellgelb	gelb, kryst. orange
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenacetophenon <sup>4)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	gelb	roth
Resacetophenondiäthyläther	Benzaldehyd	Benzalresacetophenondiäthyläther <sup>5)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\   \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	hellgelb	gelb, kryst. orange
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenresacetophenondiäthyläther <sup>6)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \end{array}$	gelb	intensiv orange
Indandion	Benzaldehyd	Benzalindandion <sup>7)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\   \quad   \\ \text{CH} : \text{C} : \text{CO} \end{array}$	hellgelb	hellorange
	Zimmtaldehyd	Cinnamylidenindandion <sup>8)</sup>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C} : \text{CO} \end{array}$	orange	dunkelroth
1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon	Benzaldehyd	4-Benzal-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon <sup>9)</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH} = \text{C} - \text{CO} \end{array}$	roth	gelb
	Zimmtaldehyd	4-Cinnamyliden-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon <sup>9)</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C} - \text{CO} \end{array}$	violetroth	orange

<sup>1)</sup> Claisen, Claparède, diese Berichte 14, 2461.

<sup>2)</sup> Diehl, Einhorn, diese Berichte 18, 2321; Scholtz, diese Berichte 28, 1730.

<sup>3)</sup> Claisen, Claparède, diese Berichte 14, 2463; Kostanecki, Rossbach, diese Berichte 29, 1492.

<sup>4)</sup> Scholtz, diese Berichte 28, 1730.

<sup>5)</sup> Kesselkaul, Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

<sup>6)</sup> Der Cinnamylidenresacetophenondiäthyläther krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 78.26, H 6.83.

Gef. » » 78.12, » 6.90.

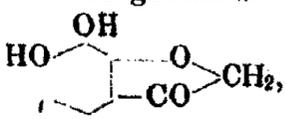
<sup>7)</sup> W. Wislicenus, Kötze, Ann. d. Chem. 252, 72.

<sup>8)</sup> Kostanecki, Laczkowski, diese Berichte 30, 2138.

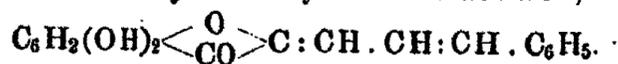
<sup>9)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. 238, 179.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, sind die Cinnamylidenketone tiefer gefärbt, als die entsprechenden Benzalketone. Sowohl bei der Betrachtung der Farbe der Krystalle als auch ihrer Lösungen ist der Unterschied nicht zu verkennen. Auch die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist bei den mittels Zimmtaldehyd dargestellten Verbindungen bedeutend tiefer.

Unser Bestreben war nun, einen beizenziehenden Farbstoff mit den Chromophoren  $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ ,  $\text{C} : \text{C}$  darzustellen, um über den Werth dieser Combination von Chromophoren für die Synthese roth färbender Farbstoffe ein Urtheil zu gewinnen. Es eignete sich hierzu das

3.4-Dioxycumaranon, , welches mit Aldehyden wie ein Keton reagirt und in Folge der zwei orthoständigen Hydroxylgruppen beizenziehende Farbstoffe liefert.

3.4-Dioxycinnamylidencumaranon,



Zu der alkoholischen Lösung molekularer Mengen von Zimmtaldehyd und 3.4-Dioxycumaranon wird verdünnte Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis die Lösung eine violette Farbe annimmt. Man lässt alsdann einige Zeit stehen, säuert mit verdünnter Essigsäure an und destillirt den Alkohol ab. Es scheidet sich hierbei ein orange gefärbtes krystallinisches Pulver ab, welches aus Eisessig in schwach bräunlichgelben, breiten, rosettenförmig gruppirten Nadeln oder aus verdünntem Alkohol in bräunlich-gelben Blättchen krystallisirt. Ihre Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 72.85, H 4.28.

Gef. » » 72.70, » 4.41.

In Alkalien löst sich das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon mit violetter Farbe auf, während das 3.4-Dioxybenzalcumaranon eine rothe Färbung giebt. Die Thonerdebeize färbt es etwas röther, als das 3.4-Dioxybenzalcumaranon, jedoch ist der Unterschied unbedeutend, die Ausfärbungen erscheinen gleichfalls orange.

Das Diacetyl-3.4-dioxycinnamylidencumaranon,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCOCH}_3)_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, die bei  $176^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

Procente: C 69.23, H 4.39.

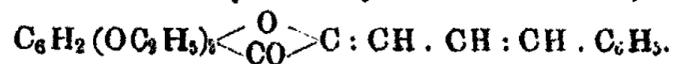
Gef. » » 69.00, » 4.36.

<sup>1)</sup> Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886.

Die Verbindung ist lichtempfindlich. Setzt man die Krystalle dem directen Sonnenlichte aus, so verändern sie sich schon nach recht kurzer Zeit, indem sie sich mit einem losen, weissen Flaum überziehen. Beim Aufbewahren am zerstreuten Tageslichte findet diese Umwandlung nach einiger Zeit ebenfalls statt.

Diese entstandene, hochschmelzende und schwer lösliche Verbindung ist noch nicht genauer untersucht.

3.4-Diäthoxycinnamylidencumaranon,



Das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon lässt sich wie alle bisher bekannten Oxindogenide leicht alkyliren. Durch Kochen seiner alkalisch-alkoholischen Lösung mit Aethyljodid wurde das 3.4-Diäthoxycinnamylidencumaranon erhalten, das aus verdünntem Alkohol in gelben, zu prachtvollen Rosetten vereinigten Nadeln krystallisirt. Schmp. 123°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$ .

Procente: C 75.00, H 5.95.

Gef. » » 74.90, » 6.07.

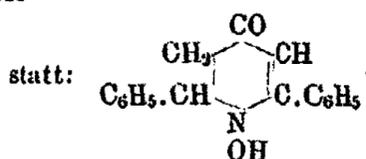
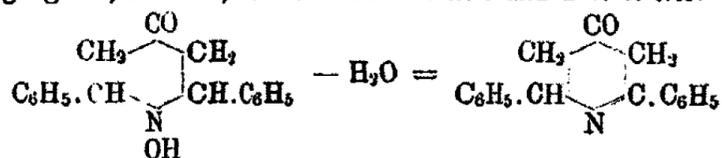
Bern. Universitäts-Laboratorium.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 16, S. 2514, Z. 10 v. o. lies:

»Vor fast drei« anstatt »Vor vier«.

Jahrgang 30, Heft 17, S. 2731 zwischen Z. 3 und 4 v. o. lies:



**Sitzung vom 13. December 1897.**

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

**Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.**

**Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden verkündet die HHrn.:**

**Leone, Prof. Dr. T., Palermo;**

**Heiberg, T., Freiburg;**

**Kestner, N.,**

**Böcker, Th.,**

**Tams, H.,**

**Sieverts, Ad.,**

**v. Westphalen, Wilh.,**

**Paradies, T.,**

**Henle, K.,**

**Schulenberg, H.,**

**Atkinson, H. M.,**

**Quantz, W.,**

**Rath, W.,**

**Heinrichsen, W., Heidelberg;**

**Schlinck, J.,**

**Paul, V.,**

**Fränkel, K.,**

**Strauss, Ed.,**

**Saulmann, Fr.,**

**v. Droste-Huelshoff, Alb. Freiherr, Berlin.**

**Göttingen;**

**Berlin;**

**Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die HHrn.:**

**Höring, Dr. Paul, Marchstr. 24a II, Charlottenburg (durch  
C. Liebermann und H. Finkenbeiner);**

**Orndorff, Prof. Dr. W. R., Schiffbauerdamm 5, Berlin N.**

**Hochstetter, Rob., Chemiker der Ault  
& Wiborg Co., Cincinnati**

**(durch  
P. Jacobson  
und  
R. Steiner);**

- Staudenmaier, Dr. L., Prof. am Königl. Lyceum, Freising  
(Ober-Bayern) (durch P. Groth und V. Rothmund);  
Ollendorf, G., Auguststr. 77/78, Berlin N. (durch W. Traube  
und O. Piloty);
- Breukeleveen, M. van, } Assistenten am chem. Laborat.  
ter Horst, A., } des Polytechnicums, Delft  
(durch S. Hoogewerff und  
L. Aronstein);
- Rabe, W. O., Karlstr. 38 pt., } München  
Marburg, Ed., Lieblandstr. 39 II, } (durch K. A.  
Kohlschütter, W., Gabelsbergerstr. 29 II, } Hofmann  
de Luc, A., Glückstr. 2 I, } und W.  
Muthmann);
- Schulz, Dr. Friedrich N., Physiolog.-chemisches Institut,  
Strassburg i/E. (durch F. Hofmeister und K. Spiro);  
Jerdan, Dr. J. L., Owens College, Chemical Laboratory,  
Manchester (durch L. Gattermann und H. Gold-  
schmidt);
- Düring, Dr. Franz, Rue du Mont Blanc 14 II, Genf (durch  
Fr. Reverdin und E. Ador);
- Dreher, Dr. Karl, Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning,  
Höchst a/M. (durch K. Elbs und W. Manchot);
- Gottlieb, Jacob, Lessingstr. 33 I, Berlin NW. (durch  
S. Gabriel und R. Stelzner);
- Berolzheimer, D. D., } chem. Laborat. der Univ., Würzburg  
Mayer, G. M., } (durch W. Beckh und H. Ley);
- Byl, H. C., } chem. Univ.-Laborat.,  
Boks, A. J., } Amsterdam  
van der Ley, R. S., Wagenweg 3 B, } (durch A. Lobry  
Haarlem } de Bruyn und  
van Gams, J. W., 1<sup>e</sup> Helmerstraat 67, } P. Jacobson);  
Amsterdam
- Estreicher - Rozbierski, Dr. T., Zie- } (durch  
gelstr. 31, Berlin N. } J. H. van't Hoff  
Müller, Dr. Wolf, Knesebeckstr. 3, } und  
Charlottenburg } F. Tiemann);
- Rieche, Dr. Alfred, La Plaine b/Genf (durch J. Peter-  
haus und P. Michaelis);
- Landeren, G., chem. Institut, Jurjew (durch G. Tammann  
und P. Jacobson);
- Schoonjans, Dr. Alb., Frankfurter Allee 147, Berlin O.  
(durch E. Fischer und P. Jacobson);
- Seidel, Dr. Heinr., Technolog. Gewerbemuseum, Wien  
(durch P. Friedländer und P. Jacobson);

Keller, Ferd., Waldstr. 41, Karlsruhe  
 Levy, Albert, Alfonsstr. 15, Aachen  
 Roeder, Paul, Rathhausstr. 8, Wien I.  
 Matis, M., rue St. Léger 3,  
 Duret, Dr. Albert, rue Pierre Fatio 9,  
 Herz, Dr. Albert, } chem. Institut, } Genf  
 Athauescu, Basile, }  
 Bahatريان, Gabriel, rue de Carouge 60,  
 Fischer, Dr. Carl, Assistent am pharmaceut.-chemischen  
 Laborat., Invalidenstr. 42, Berlin N. (durch P. Jacobson  
 und H. Thoms).

(durch C. Graebe  
 und F. Kehrman);

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 1. December d. J.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

917. Langer, Theodor. Grundriss der Chemie für Brauer und Mälzer. 3. Aufl. Leipzig 1898.  
 918. Fleurent, E. Manuel d'analyse chimique appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux. Paris 1898.

Der Vorsitzende:  
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

Auszug aus dem  
 Protocoll der Vorstands-Sitzung  
 vom 1. December 1897.

Anwesend die HH. Vorstandsmitglieder: E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, E. Jacobsen, G. Kraemer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, W. Will, sowie der General-Secretär, Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 59. Hr. E. Fischer übermittelt dem Vorstande eine ihm durch Hrn. A. Kossel zugegangene Anfrage der vom Kaiserlichen Reichsgesundheitsamt berufenen Commission analytischer Chemiker, welche Atomgewichte den praktisch-analytischen Rechnungen zu Grunde zu legen seien. Auf Vorschlag von Hrn. E. Fischer wählt der Vorstand zur Regelung dieser Frage eine Commission, bestehend aus den HHrn. Geheimrath Prof. Dr. H. Landolt,

Prof. Dr. W. Ostwald und Prof. Dr. K. Seubert. Hr. Landolt soll gebeten werden, die Arbeiten der Commission einzuleiten.

62. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1898 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

im Januar	am 10. und 24.
› Februar	› 14. › 28.
› März	› 14. › 28.
› April	› — — 25.
› Mai	› 9. › 23.
› Juni	› 13. › 27.
› Juli	› 10. › 24.
› October	› 10. › 24.
› November	› 14. › 28.
› December	› 12.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

### Mittheilungen.

518. Emil Erlenmeyer sen.: Bemerkungen zu der Abhandlung von Rudolf Hutzler und Victor Meyer: Untersuchungen über die Frage der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 29. November.)

In dem Schlusswort ihrer Abhandlung S. 2528 sagen die Verfasser: »Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung über die Umlagerung des normalen buttersauren Calciums sind wir zur Annahme gezwungen, dass der Befund Erlenmeyer's durch eine Täuschung veranlasst war.« Da muss ich nun gleich von vornherein zugestehen, dass ich nicht sicher weiss, ob das in meine Bombe eingeschmolzene buttersaure Calcium vollständig frei von isobuttersaurem Calcium gewesen ist. Das ist aber auch die einzige schwache Seite meines Versuchs. Und wenn nun in der That dem buttersauren Calcium ursprünglich isobuttersaures beigemischt gewesen wäre, so müsste ich natürlich zugeben, dass mein Befund wenigstens zum Theil durch eine Täuschung veranlasst war. Die Verfasser sagen aber noch weiter, dass Isobutyryl auch in meinem Fall nicht vorgelegen habe, da sie unzweifelhaft

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2519.

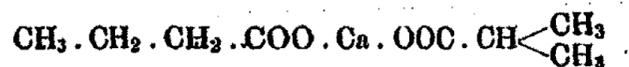
nachgewiesen hätten, dass die einzige Methode, die ich bei meiner Untersuchung angewandt, keinen Nachweis von 1 Th. Isobuttersäure neben 9 Th. Normalbuttersäure gestatte. Dagegen muss ich aber bestimmt behaupten, dass ich bei der Untersuchung des Inhalts meiner Calciumbutyratbombe leicht verwitternde Krystalle von der Form des isobuttersauren Calciums mit dem Wassergehalt dieses Salzes erhalten und daraus das Silbersalz in der so charakteristischen Form, die sich nicht mit der des buttersauren Silbers verwechseln lässt, dargestellt habe!

Die Verfasser kommen aber S. 2524 zu dem Schluss, dass der genannte, einzige, positive Versuch von mir auf einer Zufälligkeit beruht, dass in Wahrheit nicht Isobutyrat isolirt würde, sondern durch einen Zufall diese einzige Krystallwasserbestimmung gerade auf das Isobutyrat stimmte. Eine solche Zufälligkeit liesse sich nur dann begreifen, wenn buttersaures Calcium unter gewissen Umständen resp. zufällig mit einem Gehalt von 5 Mol. Wasser isomorph mit isobuttersaurem krystallisiren könnte, aber dann müsste unter gewissen Umständen resp. zufällig das buttersaure Silber auch in den charakteristischen Blättchen des isobuttersauren, also isomorph mit diesem krystallisiren können. Es ist ja möglich, dass hier Zufälligkeiten vorkommen, haben ja die Verfasser bei ihren

Versuchen mit künstlichen Mischungen von 9 Th. normalem und 1 Th. isobuttersaurem Calcium, S. 2522 u. 2523,

auch zufällig einmal und nicht wieder ein Salzgemisch mit 15.33 resp. 15.63 pCt. Wassergehalt bekommen. Später erhielten sie S. 2523 und 2524 eine Reihe von Abscheidungen, die unter dem Mikroskop sämtlich die gleiche prismatische Krystallform, wie alle früheren Proben und ziemlich übereinstimmenden Wassergehalt (zwischen 8.64 und 11.17 pCt.) zeigten.

Man könnte danach fast versucht werden, an die Umwandlung des vorhandenen isobuttersauren in buttersaures Calcium oder doch an eine Isomorphie des ersteren mit dem letzteren zu glauben, wenn nicht S. 2523 gesagt wäre: »Hieraus schien hervorzugehen, dass sich das isobuttersaure Calcium zum grossen Theil in der Wärme mit dem normalbuttersauren Salz abscheidet.« Wie es mir scheint, ist das gleichzeitige Abscheiden der beiden Butyrate und die gleiche prismatische Krystallform der Abscheidungen darauf zurückzuführen, dass sie bei der von den Verfasser eingeschlagenen Verfahrungsweise ein Doppelsalz:



gebildet hat, das in Krystallform, Wassergehalt und Löslichkeit mehr dem buttersauren, als dem isobuttersauren Calcium ähnlich ist.

Die Verfasser dampften nämlich, in der Absicht, den Gehalt an Isobuttersäure noch anzureichern, die vom ausgeschiedenen Calciumbutyrat abfiltrirte Lösung zur Trockne ein und nahmen das Salzgemisch dann wieder mit kaltem Wasser auf etc. Gerade bei diesem Eindampfen zur Trockne kann sich ein solches Doppelsalz bilden, das sich dann nicht mehr in die beiden Butyrate scheiden lässt. Ich hatte, nachdem auf dem Wasserbad die Hauptmasse des buttersauren Calciums abgeschieden war, die Lösung über Nacht in den Exsiccator gestellt und fand am anderen Morgen Krystalle, die sich schon in ihrem Aussehen als isobuttersaures Calcium zu erkennen gaben und die nach dem Umkrystallisiren durch Auflösen in heissem Wasser und Abkühlen den Wassergehalt des isobuttersauren Calciums ergaben. Diese Beobachtung lasse ich mir nicht streitig machen, mag nun das isobuttersaure Salz dem buttersauren ursprünglich beigemischt gewesen oder zum Theil oder ganz aus diesem entstanden sein.

Abkürzung der Versuchszeit, S. 2570.

Da eine vollkommen gleiche Wiederholung meines Versuchs 10 Jahre erfordert hätte, so versuchten die Verfasser, ob sich nicht die Länge der Versuchszeit durch mässiges Erwärmen ersetzen lasse und sagen dann weiter: »Dies hat schon Erlenmeyer versucht, welcher indessen bei 8-tägigem Sieden der Lösung nichts erreichte.«

»Es gelang uns dies indessen ganz gut durch Tag und Nacht ununterbrochenes Erwärmen in zugeschmolzenem Rohr während 6 Monaten auf 100°.«

Da ich Ann. 181, 128 gesagt hatte: »Durch 8-tägiges Kochen einer Lösung von normalbuttersaurem Kalk ist es mir nicht gelungen, isobuttersaures Salz zu erzeugen«, sollte man nach dem Wortlaut der Verfasser vermuthen, ihnen sei es gelungen, durch 6-monatliches Erhitzen isobuttersaures Salz zu gewinnen. Das war es aber nicht, was sie erreichen wollten und was ihnen ganz gut gelungen ist, sondern nur die Erscheinung, dass die Lösung beim Kochen klar blieb. Sie sagen dann: »Es war also eine Erscheinung eingetreten, welche wenigstens dem Anschein nach mit der von Erlenmeyer beschriebenen völlig übereinstimmte.«

Bei meinem 8 Tage dauernden Versuch strebte ich gar nicht danach, durch Kochen einer Lösung von buttersaurem Calcium, die diesmal sicher frei von isobuttersaurem Salz war, eine beim Kochen klar bleibende Lösung zu erzielen, ich wollte nur sehen, ob sich durch länger dauerndes Kochen aus buttersaurem isobuttersaures Salz erzeugen liesse, und das habe ich nicht erreicht.

Die Uebereinstimmung der Erscheinung des Klarbleibens beim Kochen des Röhreninhalts bei dem 6 Monate dauernden Versuch der

Verfasser und bei meinem 10 Jahre dauernden war vorhanden; ob aber auch die Ursache der Erscheinung<sup>1)</sup> im Fall der Verfasser und in meinem ganz übereinstimmt, bleibt eine offene Frage.

»Beantwortung der Vorfragen«, S. 2520.

Hier sagen die Verfasser:

»Vor Allem musste geprüft werden, ob

1. das angewandte Salz völlig rein und frei von Isobutyrat war,
2. ob die Lösungen und die Röhren vollkommen frei von organischen Keimen waren,
3. ob das Glas bei den Versuchen angegriffen wurde.«

ad 1 habe ich oben schon zugestanden, dass ich nicht sicher weiss, ob das Butyrat in meiner Bombe frei von Isobutyrat war, die Verfasser haben sich wohlweislich der Reinheit ihres Butyrats vergewissert.

ad 2. Da die Lösungen des Butyrats und die Röhren durch das 6 Monate dauernde Erhitzen auf 100° gründlich sterilisiert wurden, so war eine vorherige Sterilisation überflüssig. Warum überhaupt die Verfasser so ängstlich besorgt waren, die organischen Keime zu beseitigen, verstehe ich nicht recht, diese hätten ja gerade eine hervorragende, sozusagen suggestive Wirkung bei der Atomverschiebung ausüben können. Wenn bei meinem Versuch anfänglich organische Keime vorhanden gewesen sind, so wurden dieselben durch das seltene und immer nur kurz dauernde Erhitzen gewiss nicht vollständig zerstört und die noch vorhandenen konnten in der Zwischenzeit bei mittlerer Temperatur die Atomverschiebung bewirken oder doch unterstützen. Hier besteht also eine Unähnlichkeit zwischen den Versuchen der Verfasser und dem meinigen, die nicht zu übersehen ist.

ad 3. Dass das Glas bei so lange andauerndem Erhitzen mit der Lösung eines Calciumsalzes mit schwacher Säure angegriffen wurde, liess sich voraussehen. Selbst bei meinem Versuch war die Röhre deutlich sichtbar angegriffen.

Beweis der Verfasser, dass in den von ihnen erhitzten Röhren Isobutyrat nicht in nachweisbarer Menge vorhanden war, S. 2524.

Da die Verfasser den von mir eingeschlagenen Weg zur Untersuchung der erhitzten Röhren nicht gehen konnten, so handelte es sich zunächst darum, eine exacte Methode zum Nachweis kleiner Mengen Iso- neben Normal-Buttersäure zu finden. Zu diesem Ziele gelangten sie unter Benutzung der Beobachtung Rich. Meyer's<sup>2)</sup>, dass die Isobuttersäure durch Oxydation in krystallisierte Acetonsäure übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2527.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 219, 240.

Trennung durch Oxydation mit Permanganat, S. 2525.

Hier habe ich einige nicht ganz einwandfreie Punkte zu berühren.

Das künstliche Gemisch von 1 Th. isobuttersaurem mit 9 Th. normalbuttersaurem Calcium wurde regelrecht in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt. Nachdem die Lösung von dem Mangansuperoxyd abfiltrirt und dieses heiss ausgewaschen worden war, wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und zur Fällung der Acetonsäure mit Zinkvitriollösung eingedampft. Der weisse, krystallinische, in ansehnlicher Menge ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und die Lösung ausgeäthert.

Beim Verdampfen des Aethers blieb ein ziemlicher Rückstand, der indessen die charakteristischen Formen der Acetonsäure noch nicht zeigte. Der stark saure Geschmack desselben, sowie der Schmp.  $98^{\circ}$  (?) wiesen auf Oxalsäure, was die Prüfung mit Chlorcalcium in essigsaurer Lösung bestätigte. Nun heisst es weiter S. 2526:

»Zur Abscheidung der Oxalsäure lösten wir den Rückstand in Wasser und fällten mit reinem Chlorcalcium, die filtrirte Lösung wurde nochmals ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb Acetonsäure in den bekannten, concentrisch gruppirten Nadeln mit allen Eigenschaften, die R. Meyer und Markownikoff an ihr feststellten. Ausbeute 0.3 g.«

Da aus einer Lösung von Oxalsäure in Wasser durch Chlorcalcium nicht alle Oxalsäure ausgefällt wird, so müsste ein glücklicher Zufall mitspielen, um es möglich zu machen, dass der zweite Aetherrückstand so reine, von Oxalsäure freie Acetonsäure darstellte, dass man alle ihre Eigenschaften und sogar ihr Gewicht bestimmen konnte.

Weiter heisst es S. 2526:

»Bei später wiederholten Versuchen wurde der Zinksulfatniederschlag direct in verdünnter Salzsäure gelöst, die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und dadurch die Oxalsäure entfernt; die filtrirte Lösung lieferte durch Ausäthern und Verdampfen des Aethers die Acetonsäure; die erhaltenen Mengen dieser schwankten zwischen 0.3 und 0.35 g.«

Durch die Neutralisation der salzsauren Lösung des Zinkniederschlags mit Calciumcarbonat wurde nicht nur die Oxalsäure als Calciumsalz entfernt, sondern auch die Acetonsäure als Zinksalz grösstentheils wieder gefällt. Aus dem neutralen Filtrat konnte also nur unter Mitwirkung eines glücklichen Zufalls der Aether noch 0.3—0.35 g Acetonsäure ausziehen.

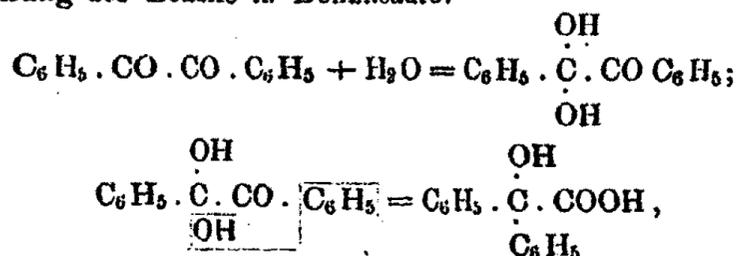
## Untersuchung der erhitzten Röhren. S. 2526.

Nach Abscheidung von noch etwas Normalbutyrat aus dem Inhalt der Bomben haben die Verfasser die Lösung abgedampft und den getrockneten Rückstand genau in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Wenn nun auch die Oxydationsflüssigkeit genau in der zuletzt beschriebenen Weise behandelt wurde, so war zu erwarten, dass die Verfasser, auch wenn Isobuttersäure vorhanden gewesen wäre, »absolut keine Acetonsäure erhielten«.

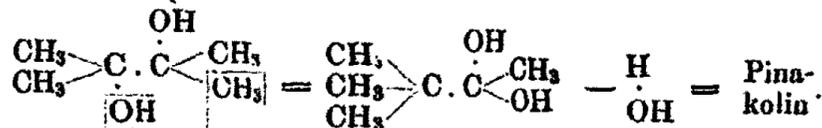
## Schlusswort.

Die experimentelle Beweisführung der Verfasser reicht nicht hin, die Unmöglichkeit der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure zu begründen.

Wir kennen verschiedene Beispiele von Austausch von Alkylen gegen Hydroxyl an Kohlenstoff in demselben Molekül, wie bei der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure:

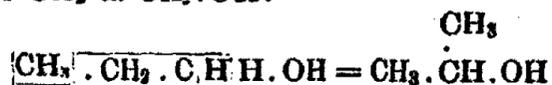


ferner von Pinakon in Pinakolin:



Ich habe nun am Schluss<sup>1)</sup> meiner Mittheilung auf die Beobachtung von Siersch aufmerksam gemacht. Siersch und Linnemann haben aus salpetrigsaurem Normalpropylamin Pseudopropylalkohol erhalten. V. Meyer und Forster wiesen später<sup>2)</sup> nach, dass sich dabei neben dem Pseudoalkohol auch Normalalkohol und Propylen bilden und erklären nun die Bildung des Pseudoalkohols durch Vereinigung von Wasser mit dem Propylen.

Da meines Wissens die directe Vereinigung von Wasser mit Propylen bis jetzt nicht beobachtet worden ist, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass zuerst aus einem Theil des Normalpropylalkohols Pseudoalkohol entstanden ist, indem das Methyl seinen Platz wechselte mit einem Wasserstoff des CH<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>.OH:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 181, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 535.

und dass der Pseudoalkohol zum Theil erst durch Wasserabgabe Propylen gebildet hat.

Ebenso scheint mir die Butlerow-Ossokin'sche<sup>1)</sup> Bildung von Pseudopropylalkohol aus Aetherjodhydrin und Zinkmethyl durch Austausch von Methyl gegen Wasserstoff an  $\text{CH}_2\text{OH}$  erklärbar zu sein.

Die Bildung des Pseudobutylalkohols (Aethylmethylcarbinol) aus Aetherjodhydrin und Zinkäthyl lässt es zweifelhaft, ob das Aethyl als solches oder nur das Methyl des Aethyls den Platz mit einem Wasserstoff am Kohlenstoff des  $\text{CH}_2\text{OH}$  gewechselt hat, da in beiden Fällen dieselbe Verbindung gebildet wird (Aethylmethylcarbinol). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das in Bewegung befindliche Aethyl als solches seinen Weg fortsetzt und den Wasserstoff veranlasst, statt seiner mit  $\text{CH}_2$  in Verbindung zu treten.

Auch der von Kekulé und Schrötter<sup>2)</sup> beobachtete Uebergang von Normalpropylbromür in Pseudopropylbromür lässt sich am einfachsten durch Platzwechsel von Methyl mit einem Wasserstoff des  $\text{CH}_2\text{Br}$  erklären. Da die Alkyle unverkennbar in noch höherem Grad, als der Wasserstoff das Bestreben haben, sich an mehrwerthigen Atomen, auch an Kohlenstoff, zu accumuliren, so sehe ich nicht ein, warum sich Alkyle nicht auch gegen Wasserstoff statt, wie häufiger beobachtet, gegen Hydroxyl austauschen sollen. Dieser Austausch scheint sich, wie die angegebenen Beispiele zeigen, dann zu vollziehen, wenn ausser dem Wasserstoff mit den mehrwerthigen Atomen ein negatives Radical, Hydroxyl, Halogen etc. verbunden ist. Das Carboxyl ist auch als ein negatives Radical anzusehen; deshalb ist es mir gar nicht zweifelhaft, dass auch die Buttersäure in Isobuttersäure verwandelt werden kann, indem sich ihr endständiges Methyl gegen ein Wasserstoffatom an dem mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoff austauscht. Man muss nur die richtigen Bedingungen und, *sit venia verbo*, die richtigen Suggestantien finden.

Da ich bei meinem Versuch nicht behaupten kann, dass das von mir beobachtete Isobutytrat wirklich aus Normalbutytrat gebildet wurde, so kann ich auch nicht behaupten, dass die bei meinem Versuch obwaltenden Bedingungen die richtigen waren. Die Bedingungen, unter welchen die Verfasser arbeiteten, sind aber gewiss nicht die richtigen; ich glaube nicht, dass der Austausch von Wasserstoff gegen Methyl nur durch Kochen der Lösung des buttersauren Calciums bewirkt werden kann.

Jedenfalls gebe ich die Hoffnung nicht auf, dass die Umwandlung, welche durch meinen Versuch nicht sicher gestellt ist, gelingen wird, bedaure nur, dass ich nicht in der Lage bin, mich selbst eingehend

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 145, 259.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 2279.

experimentell mit der Frage zu beschäftigen und die Resultate abwarten muss, welche Andere, zunächst die Collegen Eykman und Ed. Buchner, bei ihren Versuchen erhalten werden.

Aschaffenburg, den 27. November 1897.

**519. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss der Gährungserscheinungen.**

(Eingegangen am 29. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

In der von E. Buchner und Rapp im letzten Hefte dieser Berichte S. 2678 veröffentlichten Arbeit: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen, werden im Nachtrage meine auf denselben Gegenstand bezüglichen, früheren, abweichenden Angaben deswegen bemängelt, weil eine Mittheilung darüber, dass der Presssaft vor der Filtration Gährwirkung besass, fehlt. Eine besondere Mittheilung des Umstandes unterblieb, weil ich es für ganz selbstverständlich hielt, dass für derartige Versuche nicht im Absterben begriffene Hefezellen oder Presssaft, der überhaupt niemals Gährwirkung zeigte, verwendet werden können. Ich bemerke daher nachträglich, dass mein Presssaft vor der Filtration Gährwirkung besass.

Wenn nun E. Buchner und Rapp die unterlassene Erwähnung einer meines Erachtens ganz selbstverständlichen Thatsache zum Ausgangspunkte eines abfälligen Urtheils wählten, so erscheint das allerdings ebenso »werthlos«, als wenn gegen die Genannten der Einwand erhoben würde, dass sie bei der Prüfung ihres Chamberland-Porzellanfilters auf Bacteriendichtigkeit Mittheilungen, die die vorhandene Entwicklungsfähigkeit der verwandten Bacterium-coli-Culturen auf Nährgelatine vor der Filtration erwiesen, unterlassen haben.

Schliesslich hebe ich noch hervor, dass ich zur Filtration kein Chamberland-Filter, wie E. Buchner und Rapp anzunehmen scheinen, verwendet habe, sondern eine Filtrirvorrichtung nach Kitasato, wie das auch in meiner früheren Mittheilung angegeben.

**520. R. Neumeister: Bemerkungen zu Eduard Buchner's Mittheilungen über »Zymase«.**

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

E. Buchner hat S. 117, 1110 und 2668 des 30. Bandes dieser Berichte die biologisch interessante Mittheilung gemacht, dass es ihm gelungen sei, aus Bierhefe durch Zerreiben und Auspressen derselben.

unter hohem Druck, mit nachfolgendem Filtriren durch ein Chamberland'sches Filter, einen vollkommen zellfreien Saft zu gewinnen, welcher, wiewohl in einem ganz wesentlich geringeren Grade als lebende Hefezellen, so doch im Stande sei, hinzugefügten Rohrzucker — selbst nach dem Zusatz ausgesprochener Protoplasmagifte, wie arsenigsaures Natrium — in Alkohol und Kohlensäure zu spalten.

Diese Entdeckung, welche anscheinend mit unseren bisherigen Anschauungen über Gährung und Fäulniß im Widerspruch steht, hat begreiflicher Weise sogleich mehrfache Nachprüfungen erfahren, welche allerdings durchweg nur von negativen Resultaten zu berichten wissen<sup>1)</sup>.

Indessen sind die Angaben Buchner's, namentlich auch in seiner neuesten Publication, so bestimmt, dass sie vorläufig wenigstens nicht als widerlegt gelten können, umsoweniger, als nach Buchner's Angabe die Beschaffenheit der verwendeten Hefe einen wesentlichen Einfluss auf das Gelingen des Versuchs besitzen soll.

Buchner ist geneigt, das wirksame Princip des von ihm gewonnenen sterilen Presssafts als ein Enzym anzusprechen und bezeichnet dasselbe als »Zymase«.

Mir scheint die Berechtigung, das fragliche Agens ohne Weiteres zu denjenigen Substanzen zu stellen, welche wir bisher als Enzyme bezeichnet haben, doch noch fraglich.

Hiergegen spricht ausser der complicirten Function der »Zymase«, ihre auffallend geringe Beständigkeit beim Aufbewahren an der Luft (im Vacuum dagegen bleibt der sterile Presssaft 5 Monate lang wirksam) sowie ihre schnelle Zerstörung schon bei einer Temperatur von 22°, was bei keinem Enzym beobachtet wird.

Mehr Berechtigung besitzt wohl die Vorstellung, dass die Wirkung des Presssafts nicht auf eine einzelne Substanz, sondern auf mehrere und verschiedenartige Proteinstoffe zu beziehen ist, welche auch nach ihrer Entfernung aus der lebenden Zelle, in der ihnen im Protoplasma eigenthümlichen Wechselwirkung verharren, wodurch dann die spezifische Zerlegung des gewohnten Nährmaterials zu Stande kommt. Die leichte Zerstörung des wirksamen Agens schon durch geringe Erwärmung oder durch die Einwirkung der Luft wird bei dieser Vorstellung entschieden verständlicher.

Die Entdeckung Buchner's ist nicht ohne Analogie. Sie erinnert an die lange bekannten Versuche von W. Kühne, welcher aus entbluteten, bei — 7° fein zerriebenen und wieder aufgethauten Froschmuskeln durch Filtration eine vollkommen zellfreie, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, das sogenannte Muskelplasma, erhielt,

<sup>1)</sup> Vergl. besonders auch A. Stavenhagen, Zur Kenntniss der Gährungserscheinungen, diese Berichte 30, 2422.

welches bei 0° sehr langsam, schnell dagegen bei Zimmertemperatur gerann und dann, ganz wie der absterbende Muskel, durch Bildung von Milchsäure sauer wurde. Diese Milchsäurebildung geschieht offenbar in Folge einer Wechselwirkung gewisser, ursprünglich im lebenden Muskelplasma vorhandener Proteinstoffe und ist sicher ein nicht weniger complicirter Vorgang, als die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure in dem Presssaft der Hefe. Was wir unter Enzymen verstehen, dürfte in beiden Fällen keine Rolle spielen.

Indessen will es vorläufig wenig besagen, ob wir die »Zymase« zu den Enzymen stellen, oder ob wir ihre Wirkung in der von mir ausgedrückten Weise erklären wollen.

Es ist ein anderer Punkt in der interessanten Mittheilung Buchner's, welcher mich zu den vorliegenden Bemerkungen veranlasst.

Dieser Forscher will nämlich die rasche Abnahme der Wirksamkeit seines Presssafts beim Stehen dadurch erklären, dass eiweissverdauende Enzyme, welche angeblich aus der Hefe in den Presssaft zugleich mit der »Zymase« übergehen, die letztere allmählich vernichten.

Einen directen Beweis für seine Annahme hat Buchner nicht erbracht. Vielmehr gelangt er zu seiner Anschauung lediglich durch den Befund, dass ein Zusatz von wenig Trypsin- oder Papayotin-Lösung zu dem Hefe-Presssaft denselben beim Stehen im Eisschrank nach einiger Zeit thatsächlich völlig unwirksam macht<sup>1)</sup>, während Controllproben ohne Fermentzusatz nach derselben Zeit noch deutliche Gährwirkung zeigten.

Hiergegen möchte ich bemerken, dass im Anschluss an Untersuchungen über das Vorkommen von eiweissverdauenden Enzymen in Hutzpilzen, welche Hr. Dr. J. Hjort aus Christiania unter meiner Leitung ausgeführt hat<sup>2)</sup>, auch auf proteolytische Enzyme in der Hefe verschiedener Herkunft gefahndet wurde, indessen stets mit vollkommen negativem Erfolg. Wässrige Extracte, welche durch feines Zerreiben von kräftig wirksamen Hefezellen mittelst Quarzsand und nachfolgendes Auspressen gewonnen wurden, zeigten weder die Erscheinungen der Selbstverdauung, noch vermochten sie hinzugefügtes Fibrin bei irgend einer Reaction oder Temperatur der Flüssigkeit im geringsten zu verändern.

<sup>1)</sup> Es ist hierbei bemerkenswerth, dass auf lebende Hefezellen weder Trypsin noch Papayotin im geringsten einwirkt. Vergl. hierüber die Versuche in meinem Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Aufl. Jena 1897, S. 182.

<sup>2)</sup> J. Hjort, Neue eiweissverdauende Enzyme, Centralbl. f. Physiologie, Bd. 10, 1896, Nr. 7, S. 192.

Noch eine andere Vorstellung ist mir in der Buchner'schen Publication aufgefallen. Da dieser Forscher wahrnahm, dass Hefe, welche eine gewisse Zeit gelagert hatte, einen vollständig wirkungslosen Presssaft lieferte, während sich aus derselben Hefe, wenn sie frisch verarbeitet wurde, ein normal wirksamer Presssaft gewinnen liess, schliesst Buchner, »dass lagernde Presshefe keine Zymase neu bildet, dass vielmehr im Gegentheil die ursprünglich vorhandene baldigst zerstört wird, wohl durch den Einfluss peptischer Enzyme«.

Diese Annahme, dass von zwei in ein und derselben Zelle entstehenden Enzymen das eine Enzym das andere in eben derselben Zelle vernichten soll, scheint mir aus allgemein physiologischen Gründen unhaltbar.

521. N. Menschutkin: Ueber den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring.

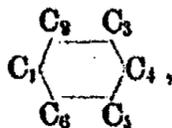
(Eingegangen am 8. December.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung habe ich eine Methode beschrieben, durch Bestimmung der den chemischen Verbindungen der aliphatischen Reihe zukommenden Umsetzungsgeschwindigkeit die in ihnen enthaltenen Kohlenstoffketten, nach der Zahl und Stellung der Seitenketten, zu charakterisiren. Vorliegende Abhandlung enthält die Anwendung derselben Methode zur Untersuchung des Benzolringes. Um den Einfluss der Seitenketten auf die Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit im Benzolring systematisch zu studiren, fangen wir mit den Biderivaten des Benzols an<sup>1)</sup>.

Biderivate des Benzols. Bei der Untersuchung der offenen Ketten haben wir die relative Stellung der Seitenketten in denselben gegen die fixirte Lage der ungleichartig zusammengesetzten Endglieder der Kette bestimmt. Die Glieder der geschlossenen Kette des Benzolringes sind alle gleichartig, und die Ungleichartigkeit in der Kette, somit auch die Stellungsbestimmung, wird nur durch die Einführung der ersten Seitenkette möglich. Gegenüber diesem, mit C<sub>1</sub> in dem Benzolschema bezeichneten Kohlenstoffatom, welches die Seitenkette trägt, sind wir im Stande, die relative Stellung anderer Seitenketten

<sup>1)</sup> Für die Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die ausführliche Abhandlung im Journal der Russischen Physico-chemischen Gesellschaft, Band 29, Seite 616.

anzugeben. Wenn wir die Kohlenstoffatome im Benzolring wie folgt bezeichnen,



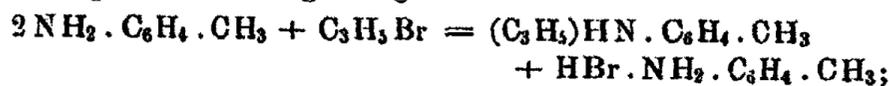
so können wir, da unser Versuchsmaterial für die Biderivate des Benzols immer an solchen mit zwei verschiedenen Ketten gesammelt ist, die drei möglichen isomeren Biderivate in der Weise schreiben, dass die Kette B, in welcher die Umsetzung erfolgt, immer bei C<sub>1</sub> fixiert wird, sodass die zweite Seitenkette A in den Isomeren die Stellungen bei C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> einnimmt:



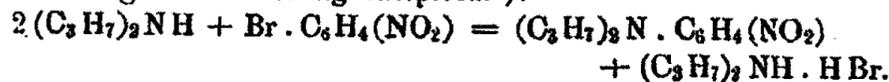
Bei solcher Formulierung entspricht die Veränderung in der Grösse der Geschwindigkeitskonstante der Stellungsänderung nur einer der Seitenketten bei der Bildung der entsprechenden isomeren Biderivate.

Um die Gesetze der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei den Biderivaten des Benzols zu erforschen, liegen die Geschwindigkeitsbestimmungen für vier sehr verschiedenartige Reactionen vor. Diese Bestimmungen führen zu zwei Typen der Vertheilung der Umsetzungsgeschwindigkeit, mit je zwei Reactionen für jeden Typus.

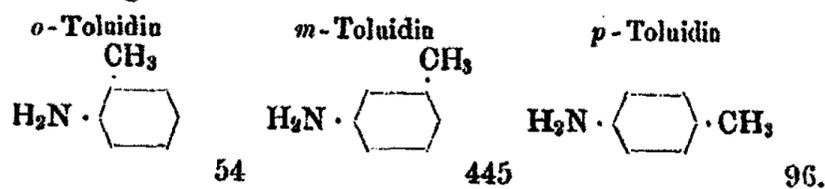
Erster Typus der Vertheilung der Geschwindigkeit. Zu diesem ersten Typus gehören folgende Reactionen: 1. die Einwirkung des Bromallyls auf die 3 Toluidine, welche hauptsächlich nach folgender Gleichung erfolgt:



2. die Einwirkung des Dipropylamins auf die drei Bromnitrobenzole, welche folgender Gleichung entspricht<sup>1)</sup>:



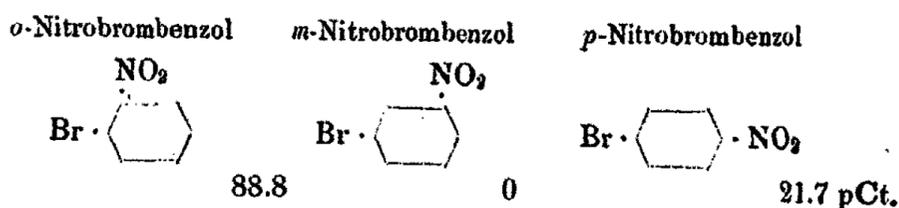
Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden bei der Umsetzung der Toluidine gemessen:



<sup>1)</sup> Diese Serie ist einer grösseren Arbeit über die Einwirkung der Amine auf die Bromnitrobenzole von N. Nagornoff entnommen, die baldigst veröffentlicht wird.

Das *o*-Toluidin zeigt ein Minimum der Geschwindigkeit; bei dem *m*-Toluidin treffen wir ein hohes Maximum; bei dem *p*-Toluidin ist die Constante viel kleiner, als die des *m*-Toluidins und verhältnissmässig nicht um Vieles grösser, als die des *o*-Toluidins.

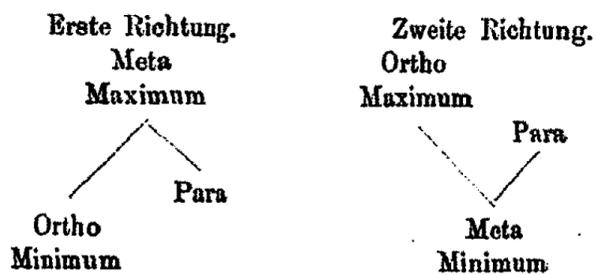
Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung ist durch die hervorragende Metastellung charakterisirt, welche aber nicht nur ein Maximum, sondern auch ein Minimum aufweisen kann, wie es die von H. Nagornoff studirte Reaction zeigt. Die geringe Geschwindigkeit der Einwirkung des Dipropylamins auf die Bromnitrobenzole hat zur Folge, dass man die Reaction ohne Lösungsmittel führen muss: die angeführten Procente entsprechen einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten im Nitrobenzoldampf.



Von den drei Nitrobrombenzolen geht *o*-Nitrobrombenzol fast vollständig in die Umsetzung ein — dieser Stellung entspricht das Maximum der Geschwindigkeit. *m*-Nitrobrombenzol giebt nicht die geringste Reaction — das Minimum ist also total. Die Parastellung ist auch hier der Orthostellung analog, indessen ist die Geschwindigkeit um Vieles kleiner, als in der Orthostellung.

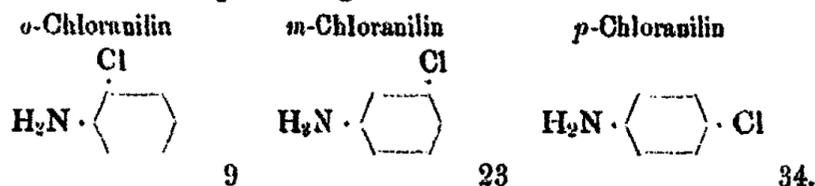
Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, welcher durch die Eigenthümlichkeit der Metastellung charakterisirt wird, erscheint in zwei Richtungen: fällt das Maximum der Geschwindigkeit auf die Metastellung, so finden wir ein Minimum in der Orthostellung; umgekehrt, wenn das Minimum auf die Metastellung kommt, so ist das Maximum in der Orthostellung. Die Parastellung giebt in beiden Fällen mittlere Geschwindigkeiten. In der folgenden Zeichnung ist der erste Typus durch eine Combination zweier gerader Linien wiedergegeben.

Der erste Typus der Geschwindigkeitsvertheilung.



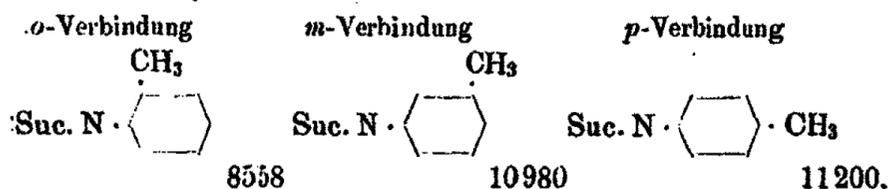
Der zweite Typus der Geschwindigkeitsvertheilung wurde angetroffen bei der Umsetzung der Chloraniline mit Bromallyl und bei der durch die HH. Miolatti und Lotti<sup>1)</sup> studirten Zersetzung der Tolylsuccinimide durch Aetznatron bei 25° in Toluidin und Bernsteinsäure.

Die Chloraniline gaben folgende Constanten:



In der Orthostellung haben wir wiederum ein Minimum, sodann wird die Constante immer grösser und erreicht das Maximum in der Parastellung.

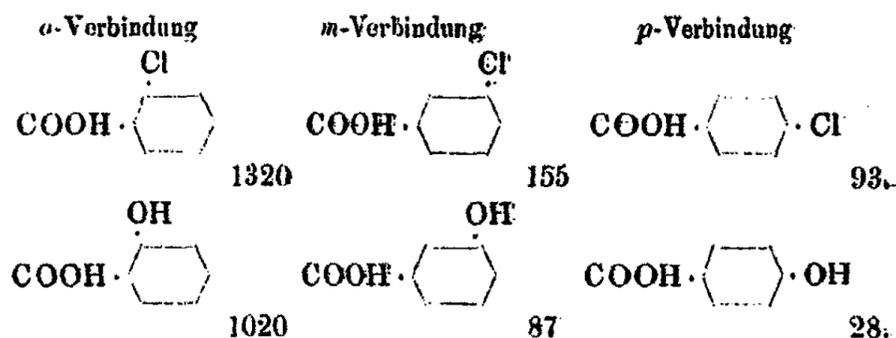
Folgende Zeilen erhalten die von Miolatti und Lotti ermittelten Geschwindigkeitsconstanten: in den Formeln entspricht das Zeichen Suc. dem Succinyl — CO · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CO —.



Auch bei dieser Reaction sehen wir, dass das Minimum der Geschwindigkeit bei der Orthoverbindung sich befindet, sodann wird die Constante grösser und erreicht ihr Maximum bei der Paraverbindung. Eine solche Vertheilung der Geschwindigkeit ist dem zweiten Typus, und zwar dessen erster Richtung eigen.

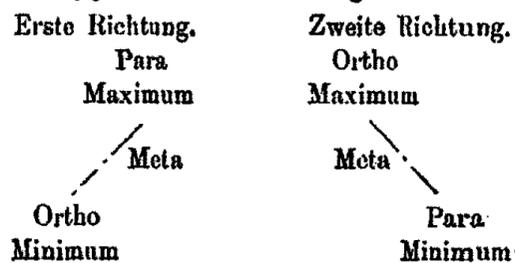
Da wir in dem ersten Typus der Vertheilung zwei Richtungen vorfinden, sollte man auch bei dem zweiten Typus nicht nur der Analogie nach, sondern auch wegen der nicht unbedingten Unterscheidung der Ortho- von der Para-Stellung bei den symmetrischen Biderivaten des Benzols, sowie endlich als letzten möglichen Fall der Geschwindigkeitsvertheilung, auch die Möglichkeit noch einer zweiten Richtung im zweiten Typus der Vertheilung annehmen. Diese zweite Richtung wird das Maximum der Geschwindigkeit in der Orthostellung haben, sodann fällt die Geschwindigkeit, um in der Parastellung das Minimum zu erreichen. Bei den Umsetzungen der Benzolbiderivate habe ich eine solche Vertheilung der Geschwindigkeit nicht angetroffen, aber man findet sie in den Dissociationsconstanten der aromatischen Säuren, durch W. Ostwald gemessen. Als Beispiele führen wir die Dissociationsconstanten der Chlor- und der Oxy-Benzo Säuren.

<sup>1)</sup> R. Academia dei Lincei.



Der zweite Typus der Geschwindigkeitsvertheilung in den Biderivaten des Benzols in seinen beiden Richtungen charakterisirt sich dadurch, dass die Geschwindigkeitsconstanten für alle drei Stellungen auf einer geraden Linie liegen.

Zweiter Typus der Geschwindigkeitsvertheilung.

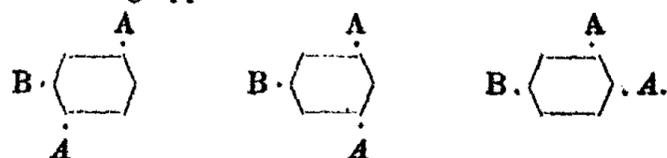


Die ermittelten zwei Typen der Geschwindigkeitsvertheilung schliessen alle möglichen Fälle für die Biderivate des Benzols ein. Wie im Folgenden gezeigt wird, treffen wir dieselben Typen bei den Benzolderivaten mit mehr Seitenketten.

**Triderivate des Benzols.** Bevor wir zur Betrachtung der gemessenen Geschwindigkeiten bei den Triderivaten des Benzols schreiten, müssen wir die theoretische Frage lösen: wie werden wir die drei Seitenketten dieser Verbindungen schreiben, damit auch in diesem Fall die Aenderung in der Grösse der Geschwindigkeitsconstante der Verschiebung nur einer Seitenkette entspricht? Wir erreichen dieses durch die Fixirung zweier von den drei Seitenketten der dreifach substituirten Benzole.

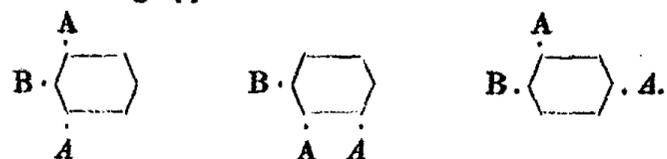
Triderivate des Benzols mit zwei Seitenketten *A* und einer dritten *B* (wie in den zur Untersuchung gelangten Verbindungen) treten in 6 isomeren Modificationen auf. Wird die Kette *B* bei dem Kohlenstoffatom  $C_1$  des Benzolringes und eine der Ketten *A* in der Metastellung fixirt, so bekommen wir durch die Verschiebung der anderen Kette *A* (in den Formeln mit Cursivschrift gedruckt) aus  $C_2$  nach  $C_3$  und  $C_4$  (resp.  $C_6$ ,  $C_5$  und  $C_4$ ) die I. Gruppe der isomeren Triderivate des Benzols, welche, da eine Kette in der Metastellung fixirt ist, man die Metagruppe nennen könnte.

## Metagruppe der Tridervate des Benzols.



Die übrig bleibenden Isomeren bilden die Orthogruppe, da in ihnen eine der Ketten A in der Orthostellung fixirt ist.

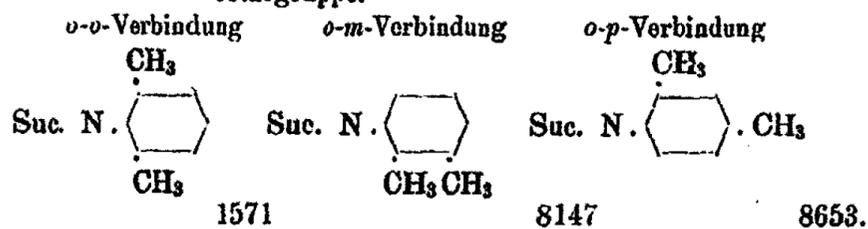
## Orthogruppe der Tridervate des Benzols.



Wir sehen, dass in beiden Gruppen jedesmal nur die eine Kette A ihren Platz wechselt, sodass die Aenderung in der Grösse der Geschwindigkeitsconstante der Verschiebung immer nur einer Kette entspricht. Die Analogie in der Bildung der isomeren Tridervate mit den Biderivaten ist augenscheinlich, nur dass hier der Process der Bildung der Isomeren durch Verschiebung einer Seitenkette zweimal erfolgt<sup>1)</sup>. Die Analogie muss sich bei den Tridervaten des Benzols auf dieselben Regelmässigkeiten in der Geschwindigkeitsvertheilung erstrecken. Wir wollen jetzt prüfen, ob dieser theoretische Schluss durch die Experimentaluntersuchung bestätigt wird.

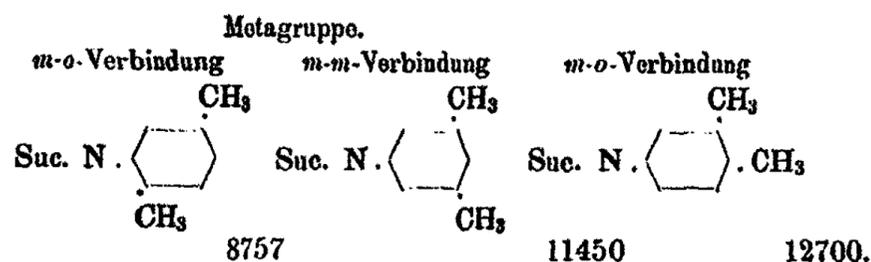
Wegen der Schwierigkeit, alle sechs isomeren Tridervate zu haben, sind nur die folgenden zwei Reactionen untersucht: 1. Einwirkung des Allylbromürs auf die sechs Xylidine; 2. die Zersetzung der sechs Xylylsuccinimide durch Aetznatron, untersucht von Miolatti und Lotti. Mit den letzteren werden wir anfangen, indem wir die sechs Isomeren in Ortho- und Meta-Gruppen vertheilen.

## Orthogruppe.



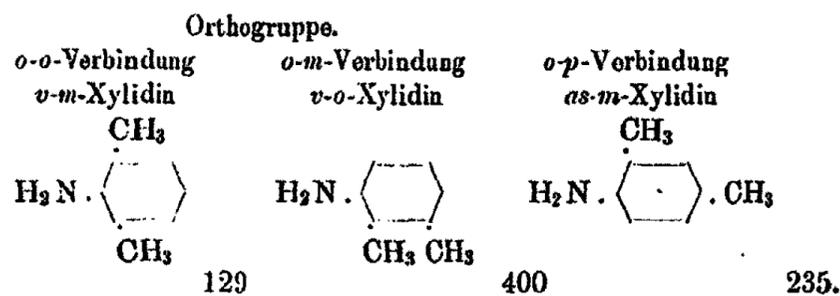
<sup>1)</sup> Enthält das Tridervat drei verschiedene Seitenketten, so kann der Process der Verschiebung einer Seitenkette 4-mal erfolgen: die Isomeren geben 4 Reihen zu je 3 Gliedern, zwei zur Orthogruppe und zwei zur Metagruppe gehörig. Da in der ersten die Diorthostellung, in der zweiten die Dimetastellung doppelt vorkommt, so ist die Zahl der isomeren Tridervate = 10. Diese Betrachtungen gedenke ich zur Erforschung der physikalischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen zu verwenden, wie ich unlängst für die aliphatischen gethan habe.

Die erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten geben uns eine Wiederholung derselben Regelmässigkeit, die wir bei den Tolylsuccinimiden antrafen. Es ist die erste Richtung des zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung bei den Biderivaten: die Diorthoverbindung giebt uns ein Minimum der Geschwindigkeit, die Constante wird sodann grösser und erreicht ihr Maximum bei der Paraverbindung. Dieselbe Vertheilung der Geschwindigkeit giebt uns die Metagruppe der isomeren Xylylsuccinimide.

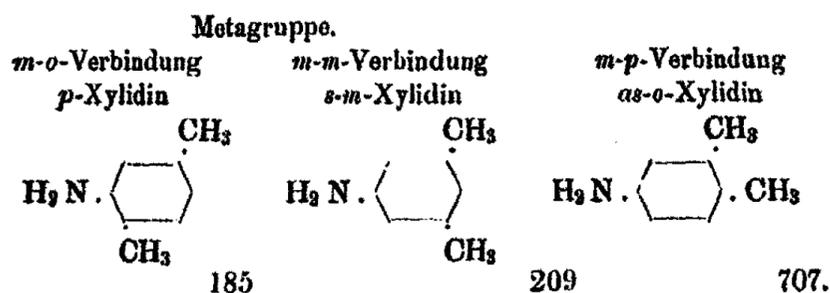


Die Geschwindigkeitsvertheilung ist aber bei diesen Triderivaten dieselbe wie bei den ihnen analogen Biderivaten mit dem unausbleiblichen Unterschiede, dass wir hier bei den zwei Reihen der Isomeren den Typus der Geschwindigkeitsvertheilung zweimal wiederholt sehen.

Die Untersuchung der Einwirkung des Bromallyls auf die Xylidine vervollständigt das Bild der Geschwindigkeitsvertheilung bei den Triderivaten des Benzols. Wir geben wiederum die Experimentalergebnisse nach den beiden Gruppen der Isomeren.



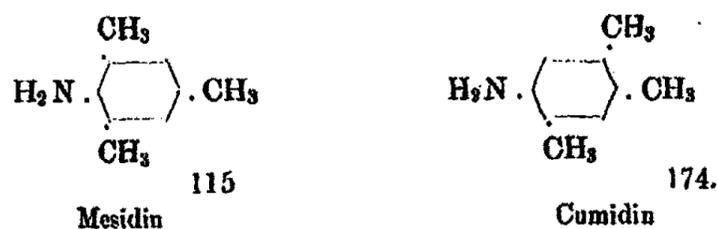
Diese Geschwindigkeitsconstanten stellen eine treue Wiederholung des ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung der Biderivate des Benzols dar, welchen wir bei der Einwirkung des Bromallyls auf die Toluidine angetroffen haben. Für die erste Richtung dieses Typus haben wir das Minimum in der Orthostellung und das Maximum in der Metastellung, wie es die Constanten der isomeren Xylidine der Orthogruppe zeigen.



In dieser Gruppe ist die Vertheilung der Geschwindigkeit dieselbe wie bei den Versuchen von Miolatti.

Die Untersuchung der Triderivate des Benzols hat uns ergeben, dass wir bei ihnen, wie theoretisch zu erwarten war, die beiden Typen der Geschwindigkeitsvertheilung antreffen, welche wir für die Biderivate aufgestellt haben.

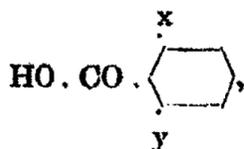
Tetraderivate des Benzols. Es waren nur zwei hierhergehörige Verbindungen, Mesidin und Cumidin, auf ihre Umsetzung mit Bromallyl untersucht. Die kleine Zahl der untersuchten Verbindungen lässt eine theoretische Betrachtung der isomeren Tetraderivate nicht zu, und wir geben sofort die mit diesen Verbindungen erhaltenen Geschwindigkeitsconstanten.



In diesen beiden Verbindungen sind drei Seitenketten als fixirt zu betrachten, und nur die eine beim Mesidin in Orthostellung befindliche Kette rückt beim Cumidin in die Metastellung; dieser Verschiebung entspricht die Geschwindigkeitsänderung. Wie bereits des öfteren in früheren Fällen vorgekommen, zeigt sich die Constante für die Verbindung mit der Kette in Orthostellung kleiner als diejenige des Cumidins, in welchem die vierte Seitenkette die Metastellung einnimmt.

Wir schliessen diese Experimentaluntersuchung mit dem Hinweis, dass in allen oben angeführten Benzolderivaten, sowohl Di-, als Tri- und Tetra-Verbindungen, die Vertheilung der Geschwindigkeit im Benzolring denselben Regeln folgt, die bei den Biderivaten des Benzols zunächst aufgeklärt waren. Eine solche Allgemeinheit der Geschwindigkeitsvertheilung macht den Wunsch rege, nachzuforschen, ob diese Regeln auch bei anderen Reactionen der aromatischen Verbindungen eine Anwendung haben.

Eine Fülle von Messungen an den Triderivaten des Benzols war von V. Meyer in seinen allbekanntesten Untersuchungen über die Bildung der Ester aromatischer Säuren gesammelt. Diese Untersuchung führte zum Schluss, dass in den Diorthosäuren,



je nach dem Gewicht der Atome der Elemente oder der Gruppen, welche in Diorthostellung zum Carboxyl stehen, die Bildung der Ester verlangsamt oder aber vollkommen aufgehoben wird. In diesen Triderivaten des Benzols treffen wir ein Geschwindigkeitsminimum in der Diorthostellung an. Aus dieser einzigen Date ist es aber unmöglich, irgend einen Schluss auf die Vertheilung der Geschwindigkeit im Benzolring bei den untersuchten Reactionen zu ziehen, da ein Minimum in der Diorthostellung für beide Typen der Geschwindigkeitsvertheilung eintreten kann. Noch weniger kann diese Reaction zur Lösung des Benzolproblems dienen, denn eine einzige Reaction kann nicht alle Richtungen der Geschwindigkeitsvertheilung wiedergeben und wird nicht alle Eigenthümlichkeiten des Benzolrings klarlegen. Da wir aber von der Besprechung der Versuche von V. Meyer Abstand nehmen müssen, wollen wir auf einige nicht quantitativ untersuchte Reactionen der aromatischen Verbindungen, die möglichst einfach sind, einen Blick werfen.

Die Bildung der Biderivate des Benzols vollzieht sich, wie bekannt, nach den Regeln von Körner und Griess. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und Toluol, werden fast nur Para- und Ortho-Derivate gebildet. Alle diese Reactionen entsprechen somit der zweiten Richtung des ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, wobei man in der Metastellung (wie bei den oben angeführten Versuchen von Nagornoff) ein totales Minimum beobachtet und die Metaverbindung nicht entsteht. Beim Nitriren des Benzols entsteht andererseits hauptsächlich Metadinitrobenzol: diese Reaction geht nach der ersten Richtung des ersten Typus mit stark ausgeprägtem Maximum in der Metastellung vor sich. Es will scheinen, dass Chlor im Monochlorbenzol, bei dem Kohlenstoffatom  $C_1$  des Benzolrings sich befindend, den Eintritt eines zweiten Chloratoms bei  $C_4$  und  $C_2$  bedingt, sowie die Nitrogruppe bei  $C_1$  die andere Nitrogruppe nach  $C_3$  zwingt. Wie man sieht, sind die Typen der Geschwindigkeitsvertheilung nicht nur zur Aufklärung mancher Reactionen der aromatischen Verbindungen anwendbar, sondern geben auch eine vorläufige Erklärung der bislang geheimnissvollen dirigirenden Wirkung,

welche Elemente oder Atomgruppen auf den weiteren Gang der Substitution im Benzolring ausüben.

In Anbetracht der genügend allgemeinen Anwendbarkeit der gefundenen Typen der Geschwindigkeitsvertheilung im Benzolring, ist es wünschenswerth, dieselben aus der Structur des Benzolmoleküls abzuleiten und somit ihnen eine theoretische Grundlage zu geben. Ziehen wir in Betracht die beiden jetzt angewandten Structurformeln des Benzols, d. i. die diagonale Formel, sowie die Formel von Kékulé,



so erkennen wir, dass keine von diesen Formeln, einzeln genommen, die gefundenen Typen der Geschwindigkeitsvertheilung zu erklären vermag. Die Diagonalformel des Benzols entspricht dem ersten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung mit hervortretender Meta-Stellung: in dieser Stellung hängt die Seitenkette an  $C_3$ , welches mit  $C_1$  nicht verbunden ist, wohingegen die Seitenketten an den Atomen  $C_2$  und  $C_4$  an die direct mit  $C_1$  verbundenen Kohlenstoffatome verkettet sind. Die Diagonalformel kann aber nicht den zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung erklären. Die Kékulé'sche Formel bietet uns das Gegentheil dar: sie kann nicht zur Ableitung des ersten Typus dienen, erklärt aber den zweiten Typus der Geschwindigkeitsvertheilung, bei welchem die Geschwindigkeit von der Ortho-, durch die Meta-, zur Para-Stellung ab- oder zunimmt und die Maxima und Minima den nächsten oder entferntesten Stellungen der Ortho- und Para-Ketten entsprechen, was die Formel durch die vollkommen gleiche Bindung aller Kohlenstoffatome des Ringes erklärt. Die vorliegende Untersuchung, wie die früheren Untersuchungen A. Baeyer's, führen zum Schluss, dass die Eigenschaften der Benzolderivate mit genügender Vollständigkeit nur durch beide Benzolformeln erklärt werden können. Wenn wir indessen, wie es mehrfach geschieht, die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül nicht berücksichtigen und nur die vollkommene Symmetrie des Benzolmoleküls betrachten, so folgt hieraus die Gleichartigkeit der verschiedenen relativen Stellungen und die Möglichkeit, bei geeigneten Umsetzungen Maxima und Minima der Geschwindigkeit in jeder Stellung zu zeigen. Ferner, da für eine geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen nur drei relativ verschiedene Stellungen vorhanden sind, so folgt unmittelbar die Nothwendigkeit zweier Typen der Geschwindigkeitsvertheilung im Benzolmolekül.





1.  $C_6H_5 \cdot CH: C \cdot COOH$ , 2.  $C_6H_5 \cdot COOH$ ,  
 $NH_2$
3.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , 4.  $H \cdot COOH$ .

Die folgende Untersuchung zeigt, dass bei der Zersetzung dieser Säure durch concentrirte Salzsäure im geschlossenen Röhre weder Ameisensäure noch Benzoësäure — ein Resultat, welches mit dem Vorhergehenden auf's Beste übereinstimmt —, sondern quantitativ ein Molekulargewicht salzsaures Phenylalanin und ein Molekulargewicht Phenyllessigsäure entsteht.

4.6 g der Säure wurden mit rauchender Salzsäure 9 Stunden im geschlossenen Röhre auf  $150^\circ$  erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte eine weisse krystallinische Ausscheidung. Das Rohr öffnete sich ohne Druck.

Nach dem Verdünnen mit Wasser blieb ein in schönen weissen Blättchen krystallisirter Körper ungelöst. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destillirt und das sauer reagirende Destillat auf Ameisensäure geprüft. Es liess sich keine Spur von dieser Säure beobachten. Das Destillat sowohl, als die salzsaure Lösung wurden mit Aether erschöpft. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse, blättrige, krystallinische Masse, die dem Aussehen und Geruch nach vollkommen gleich war mit dem Rückstand auf dem Filter, mit welchem sie vereinigt wurde. Die so erhaltene feste Substanz wog nach dem Trocknen 2.12 g. Der Schmelzpunkt lag bei  $75^\circ$ , während der der Phenyllessigsäure bei  $76^\circ$  liegt. Ausser der Uebereinstimmung im Schmelzpunkt spricht auch der charakteristische Geruch für das Vorhandensein von Phenyllessigsäure. Um von etwa beigemengten neutralen Körpern zu trennen, wurde die Substanz mit wenig Sodalösung behandelt. Sie löste sich klar auf und fiel auf Zusatz von Salzsäure wieder heraus. Da nun, wie l. c. angegeben, bei dieser Reaction ein Gemisch von Benzoësäure und Phenyllessigsäure auftreten soll, wurde die aus der Sodalösung ausgeschiedene Säure direct der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab jedoch genau die auf Phenyllessigsäure stimmenden Zahlen. Ebenso stimmte die Analyse des Silbersalzes genau auf phenyllessigsäures Silber.

Hieraus geht hervor, dass lediglich Phenyllessigsäure und keine Spur von Benzoësäure abgespalten worden ist, welches Resultat vollkommen damit übereinstimmt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure quantitativ Benzamid abgespalten wird.

Die salzsaure Lösung, welche die Phenylamidozimmtsäure enthalten sollte, wurde eingedampft und ergab 3.2 g trocknen Rückstand.

Dieser Rückstand zeigte ganz das Aussehen von salzsaurem Phenylalanin. Ein Theil davon wurde in wenig Wasser gelöst und

mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz der Amidosäure ab-  
geschieden. Das so erhaltene Salz enthält nach dem Trocknen im  
Vacuum genau die vom salzsauren Phenylalanin verlangte Chlormenge.

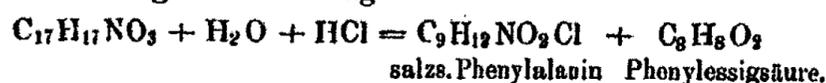
Ein anderer Theil des Rückstandes wurde auf die freie Amido-  
säure verarbeitet. Dieselbe erwies sich in jeder Hinsicht identisch  
mit Phenylalanin. Eine Analyse ergab für das Phenylalanin stimmende  
Werthe.

Auf Grund dieses glatten Zerfalls der Säure in Phenylalanin und  
Phenyllessigsäure nehme ich für dieselbe die Formel  $C_{17}H_{17}NO_3$  an.  
Diese Formel unterscheidet sich nur wenig in den Analysenzahlen  
von der Formel  $C_{16}H_{13}NO_3$ .

Ber. für  $C_{17}H_{17}NO_3$ : C 72.08, H 6.00, N 4.9 pCt.

» »  $C_{16}H_{13}NO_3$ : » 71.91, » 4.80, » 5.2 »

Mit Hilfe der Formel  $C_{17}H_{17}NO_3$  ergibt sich für den Zerfall  
der Säure die folgende Gleichung:

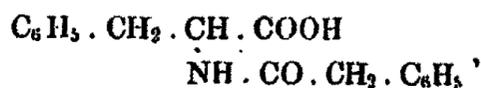


Die aus 4.6 g Säure auf Grund dieser Gleichung zu erwartende  
Menge von salzsaurem Phenylalanin und Phenyllessigsäure ist:

Ber. für  $C_9H_{12}NO_2Cl$ : 3.20 g            Gefunden: 3.20 g.

» »  $C_8H_8O_2$ :            2.20 »            »            2.12 »

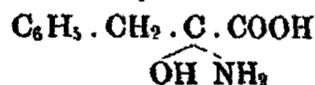
Die Constitution der Säure wird daher auszudrücken sein durch  
die Formel:



womit auch die gefundenen Analysenzahlen übereinstimmen.

Sie stellt somit das nächst höhere homologe Glied zu der von  
mir früher beschriebenen  $\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzoyl-  
phenylalanin) dar, welche gleichfalls erst mit rauchender Salzsäure  
bei  $150^\circ$  in Benzoësäure und Phenylalanin zerfällt.

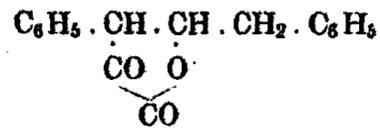
Die Bildung dieser Säure,  $C_{17}H_{17}NO_3$ , ist von grossem theore-  
tischem Interesse. Im Effect wird aus der Phenylbrenztraubensäure  
und Ammoniak resp. dem wohl primär entstehenden Product



ohne Anwendung eines Reductionsmittels die Hydroxylgruppe durch  
Wasserstoff ersetzt. Ich stelle mir den Process in der folgenden  
Weise vor. Die Brenztraubensäure zerfällt bekanntlich leicht in Al-  
dehyd und Kohlensäure; die Phenylbrenztraubensäure zeigt nach den  
Untersuchungen von Hrn. Knight und mir<sup>1)</sup> den analogen Zerfall

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2222.

in Phenyläthylaldehyd und Kohlensäure, welche ersterer sich dann mit noch unveränderter Phenylbrenztraubensäure zu dem l. c. beschriebenen Oxylacton:



vereinigt.

Die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure primär gebildete Substanz  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$  vermag wohl



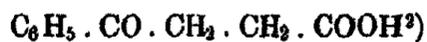
gerade so zu zerfallen in Kohlensäure, Ammoniak und Phenyläthylaldehyd. In dem Maasse, wie Phenyläthylaldehyd entsteht, verbindet er sich mit dem noch unveränderten Körper  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$



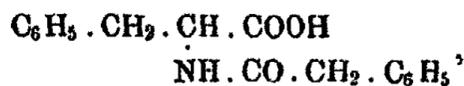
zu:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Dieser Körper enthält eine analoge Atomverkettung, wie der Allylalkohol und die Säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , mit dem Unterschied, dass an Stelle einer  $\ddot{\text{C}}\text{H}$ -Gruppe ein Stickstoffatom steht, und wie diese Körper leicht in  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}^1)$  resp. in



sich umlagern, lagert sich obiger Körper um in



welche Säure sich dann glatt in Phenylalanin und Phenyllessigsäure spalten muss.

Auf diesem Wege lässt sich das Phenylalanin am bequemsten darstellen.

Ich glaube nicht, dass die angenommene Umlagerung, die in gewisser Beziehung die Umkehrung des in meiner letzten Abhandlung: »Eine anscheinend allgemeine Reaction der  $\alpha$ -Amidosäuren von der Formel  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ « vorstellt, vereinzelt sein wird, sondern halte dafür, dass man auf demselben Wege auch andere  $\alpha$ -Oxysäuren in  $\alpha$ -Amidosäuren überführen können wird. Vor Allem möchte ich versuchen, ob es nicht gelingt, die Brenztraubensäure in Alanin und die Glyoxylsäure in Glycocol zu verwandeln.

Den endgültigen Beweis für die Constitution der Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  werde ich durch Synthese dieser Säure aus der Phenacetursäure zu bringen suchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, Ref. 699.

<sup>2)</sup> Ebenda 29, 2583.

Wie man sich die hier angenommene Umlagerung sowohl, als die, welche z. B. bei dem Uebergang von Allylalkohol in Propionaldehyd stattfindet, vorzustellen hat, hoffe ich bald Mittheilung machen zu können.

Das grösste Interesse aber, glaube ich, darf die hier mitgetheilte Reaction deshalb beanspruchen, weil bei derselben aus einer Keton-säure durch Einwirkung von Ammoniak ein Körper entsteht, der durch Zersetzung mit Säure zwei Substanzen giebt, die auch als Zersetzungsproducte von Eiweisskörpern beobachtet sind, nämlich das Phenylalanin und die Phenyllessigsäure. Wenn sich diese Reaction verallgemeinern lässt, so könnte man vermuthen, dass die Bildung der Amidosäuren im Eiweiss auf ähnliche Weise erfolgt.

Ich habe die Absicht, weitere Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

Was nun endlich den als »Lactimid« bezeichneten Körper betrifft, so ist zu erwähnen, dass die gefundenen Analysenzahlen auf die Formel  $C_{17}H_{18}N_2O_2$  stimmen. Da derselbe Körper auch aus der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  durch Einwirkung von Ammoniak auf deren Ester gewonnen werden kann und seine Umwandlung in die Säuren quantitativ im Sinne der beiden Formeln  $C_{17}H_{18}N_2O_2$  und  $C_{17}H_{17}NO_3$  verläuft, so darf man ihn wohl als das Amid der Säure  $C_{17}H_{17}NO_3$  ansprechen.

. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey: Ueber eine neue  
Synthese des Tyrosins.

(Eingegangen am 8. December.)

Der Eine von uns hat früher<sup>1)</sup> aus der durch Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure entstehenden Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction mit Natriumamalgam das Benzoylphenylalanin und daraus durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr das Phenylalanin dargestellt.

Wir haben nun zur Gewinnung des Tyrosins den analogen Weg mit Erfolg eingeschlagen, indem wir statt des Benzaldehyds den *p*-Oxybenzaldehyd in Reaction brachten. Bereits auf dem Wasserbad verbindet sich der *p*-Oxybenzaldehyd mit der Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendet, und es bildet sich dabei, ebenso wie mit Benzaldehyd, ein gelbes Lactimid. Durch Aufspaltung mit Natronhydrat auf dem Wasserbad erhält man daraus die *p*-Hydroxy- $\alpha$ -benzoylamidozimmtsäure, und diese geht bei der Reduction mit Natriumamalgam in Benzoyltyrosin über. Erhitzt man

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 15.

dieses einige Stunden im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure, so erhält man eine stark roth gefärbte Reactionsflüssigkeit. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt von der Benzoëssäure ab, zieht das Filtrat mit Aether aus und dampft ein.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur Entfärbung mit Thierkohle gekocht und dann filtrirt. Man dampft dann ein, bis sich in der Hitze Krystalle abzuschneiden beginnen, und setzt zur Bindung der Salzsäure Ammoniak hinzu, wodurch das freie Tyrosin abgeschieden wird.

Das salzsaure Salz sowie das freie Tyrosin zeigen die von Erlenmeyer sen. und Lippe<sup>1)</sup> an ihrem synthetisch gewonnenen Tyrosin beobachteten Eigenschaften.

Es gelingt also auf diesem Wege, aus künstlichen Producten in 4 Operationen zum Tyrosin zu gelangen. Die bei den einzelnen Operationen beobachteten Producte sind den entsprechenden nicht hydroxylirten Producten in vieler Beziehung ähnlich, selbst die Schmelzpunkte sind verhältnismässig wenig verschieden. Nur zeigt sich bei den hydroxylirten Producten eine grössere Löslichkeit in Wasser, ferner neigen sie mehr zur Bildung gefärbter Zersetzungsproducte.

Eine noch einfachere Gewinnung des Tyrosins steht zu erwarten durch Einwirkung von Ammoniak auf die *p*-Oxy- $\alpha$ -benzoylamidozimmtsäure, entsprechend der in der vorigen Abhandlung besprochenen Ueberführung der Benzoylamidozimmtsäure in Phenylalanin.

Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Ferner möchten wir versuchen, sowohl das Tyrosin als das Phenylalanin optisch activ zu gewinnen.

Die ausführliche Mittheilung dieser Untersuchungen erfolgt in Liebig's Annalen.

Strassburg i. E., December 1897.

#### 524. Hans Jahn: Association oder Dissociation?

Eine Erwiderung an die HH. Holland Crompton und Isidor Traube.

(Eingegangen am 29. November.)

Die nachfolgenden Zeilen sind nicht in der Absicht niedergeschrieben worden, mit den in der Ueberschrift genannten Herren eine Controverse zu beginnen. Ich will nur im Interesse meiner chemischen Fachgenossen versuchen, möglichst gedrängt die Instanzen zu entwickeln, welche mit zwingender Nothwendigkeit zu der An-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 219, 161.

nahme geführt haben, dass die Elektrolyte in ihren Lösungen einer mehr oder weniger weitgehenden Dissociation in ihre Ionen verfallen. Es ist ja nicht zu verkennen, dass diese zuerst von Williamson und Clausius aufgestellte Hypothese, die dann von Arrhenius, van't Hoff, Planck, Nernst und Ostwald zu einer umfassenden Theorie ausgestaltet worden ist, für den Chemiker zunächst etwas Befremdendes hat. Allein wenn eine Theorie über heterogene und weitgestreckte Gebiete Licht verbreitet hat, so ist es die Theorie der elektrolytischen Dissociation; und es will mir scheinen, dass man einer Theorie gegenüber, die derartige Erfolge aufzuweisen hat, doch etwas vorsichtiger und bescheidener zu Werke gehen sollte, als es in den beiden jüngsten, überaus schwach begründeten Angriffen auf dieselbe geschehen ist.

Die strengen Ableitungen für die im Folgenden zu besprechenden Sätze hier zu entwickeln, kann ich mir versagen. Ich verweise die Fachgenossen, die sich dafür interessieren, auf die mit den einfachsten mathematischen Hilfsmitteln durchgeführten Betrachtungen meines Freundes Planck, in dessen kürzlich erschienenen Vorlesungen über Thermodynamik.

Beginnen wir mit dem osmotischen Druck. Es ist nicht hinwegzuleugnen, dass die Bestrebungen von Boltzmann u. A., den osmotischen Druck durch kinetische Vorstellungen zu deuten, zu keinem befriedigenden Resultat geführt haben. Gehen wir aber von der Beobachtungstatsache aus, dass reines Wasser und eine Auflösung von  $n_1$  Molekeln einer beliebigen Substanz in  $n$  Molekeln Wasser an einer halbdurchlässigen Wand nicht im Gleichgewicht sind, selbst wenn die Temperatur der beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, so führt uns die Thermodynamik zu dem Schluss, dass das Nichtbestehen des Gleichgewichtes auf die Verschiedenheit der Concentration des Wassers in den beiden Flüssigkeiten sowie auf eine Verschiedenheit des Druckes zurückzuführen ist, unter dem das Wasser in den beiden Flüssigkeiten steht. Bezeichnen wir mit

- $n_1$  die Anzahl der gelösten Molekeln,
- $n$  die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln,
- $R$  die bekannte Gasconstante,
- $T$  die absolute Temperatur,
- $V$  das Molekularvolumen des reinen Wassers,
- $p$  den Druck, unter dem das Wasser im reinen Wasser steht,
- $p'$  den Druck, unter dem das Wasser in der Lösung steht,

so besteht, wie Planck gezeigt hat, nach hergestelltem Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem reinen Wasser die Beziehung:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(p' - p)V}{RT}$$

oder anders geordnet

$$(p' - p) = \frac{n_1 R T}{n V}$$

Da die in dieser Gleichung vorkommenden Grössen  $V, n, n_1, R$  und  $T$  der Natur der Dinge nach positiv sind, so muss auch:

$$p' - p > 0$$

sein, d. h. das Wasser steht nach hergestelltem Gleichgewicht in der Lösung unter einem höheren Druck, als in dem reinen Wasser. Die Druckdifferenz:

$$p' - p = P$$

gibt den osmotischen Druck, der also gemäss der Gleichung:

$$P = \frac{n_1 R T}{n V}$$

den Gesetzen von Avogadro, Mariotte und Gay-Lussac gehorchen muss. Wie dieser Druck zustande kommt, kann uns die Thermodynamik nicht lehren. Ich hebe aber noch einmal hervor, dass auch die Kinetik diese Aufgabe nicht gelöst hat. Wir müssen uns daher, wie in so vielen Fällen, zunächst damit bescheiden, dass wir die Gesetze kennen, denen der osmotische Druck gehorcht, ohne sein Zustandekommen mechanisch erklären zu können. Es will mir aber scheinen, dass die Kenntniss der Gesetze das Wesentliche ist, während die mechanische Erklärung nur ein secundäres Interesse bieten kann. Diese Erklärung, falls sie einmal gelänge, könnte uns über den osmotischen Druck nichts wesentlich Neues lehren, sie könnte auch in keinerlei Weise unser Zutrauen zu der Richtigkeit der thermodynamischen Schlüsse erhöhen, auf denen unsere augenblicklichen Kenntnisse beruhen. Denn da alle thermodynamischen Schlüsse von jeder Hypothese über die Constitution der Materie, ihre Bewegungszustände und was dergleichen mehr bei allen kinetischen Speculationen in Betracht kommt, unabhängig sind, so könnten nur zwei Eventualitäten eintreten, die im Stande wären, unser Vertrauen zu denselben wankend zu machen. Es müssten entweder Rechenfehler nachgewiesen werden — was bei der grossen Einfachheit der Betrachtungen ausgeschlossen ist —, oder aber die Basis der van't Hoff-Planck'schen Betrachtungen müsste in's Schwanken gebracht werden, d. h. es müssten begründete Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit des Gesetzes von der Constanz der Energie und der Vermehrung der Entropie auftauchen. Und zwar sei hier gleich bemerkt, dass jeder Angriff gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation, der nicht an dieser Basis seine Hebel ansetzt, von vornherein aussichtslos ist. Denn es ist eine ununterbrochene Kette strenger logischer Schlüsse, die von wohlbegründeten Erfahrungsthatfachen ausgehend, an der Hand der beiden Hauptsätze

der Thermodynamik zu der Theorie der elektrolytischen Dissociation führen.

Bekanntlich hat sich die Formel

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT}$$

für alle Nichtelektrolyte vortrefflich bestätigt. Für alle Elektrolyte hingegen ergaben sich in wässrigen Lösungen abnorm hohe osmotische Drucke.

Hr. Crompton<sup>1)</sup> geht nun bei seinen Betrachtungen von einer Formel aus, die Arrhenius<sup>2)</sup> auf elementare Weise unter Zugrundelegung des Raoult'schen Gesetzes über die Dampfdruckerniedrigung für den osmotischen Druck abgeleitet hat. Sind in einer verdünnten Auflösung einer nicht flüchtigen Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel  $n_1$  Molekeln des Gelösten,  $n$  Molekeln des Lösungsmittels vorhanden, bezeichnet  $p_0$  die Spannung des gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel und  $p$  die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes über der verdünnten Lösung, so setzt Arrhenius:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

und unter Anwendung dieser Formel erhält man in der That für den osmotischen Druck die Gleichung

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT} \frac{m_0'}{m_0},$$

wo  $m_0'$  das Molekulargewicht des dampfförmigen,  $m_0$  das Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels bezeichnet. Sonach hätte Hr. Crompton recht, wenn er behauptet, dass das thermodynamisch von Planck abgeleitete van't Hoff'sche Gesetz nur gelten könne, wenn

$$m_0' = m_0$$

ist, wenn also dem Lösungsmittel im flüssigen Zustand dasselbe Molekulargewicht zukommt wie im dampfförmigen Zustande, was z. B. für Wasser wahrscheinlich nicht der Fall ist. Hier liegt ein Missverständniss vor, auf das schon Planck in seiner Thermodynamik (S. 234) hingewiesen hat. Die Formel für die Dampfdruckerniedrigung gilt in der obigen Gestalt nur unter der Voraussetzung, dass

$$m_0' = m_0$$

ist. Macht man jedoch diese Voraussetzung nicht, so lehrt die Thermodynamik, dass

$$\frac{n_1}{n} = \frac{m_0}{m_0'} \frac{p_0 - p}{p_0}$$

<sup>1)</sup> Journal of the chemical society 71, 925 (1897). Diese Berichte 30, 2720 (1897).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikalische Chemie 3, 115 (1889).

sein muss, wo das Verhältniss  $\frac{m_0}{m_0'}$  für jedes Lösungsmittel als eine Constante betrachtet werden kann. Führt man die Betrachtung von Arrhenius unter Benutzung dieses allgemein gültigen Gesetzes für die Dampfdruckerniedrigung durch, so erhält man für den osmotischen Druck den van't Hoff-Planck'schen Ausdruck:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{PV}{RT},$$

der lehrt, dass der aus den Gasgesetzen berechnete osmotische Druck von jeder Annahme über das Molekulargewicht des Lösungsmittels unabhängig ist, da  $V$  das Molekularvolumen des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Gesetzt, die verdünnte Auflösung, für welche der osmotische Druck zu berechnen ist, enthielte  $b$  Gramme von dem Lösungsmittel und das Molekulargewicht desselben betrage  $m_0$ , so ist:

$$n = \frac{b}{m_0} \text{ und } V = m_0 v,$$

wo  $v$  das Volumen der Gewichtseinheit des Lösungsmittels bezeichnet, das wir ja allein experimentell ermitteln können. Unsere Formel geht also durch Einsetzung dieser beiden Werthe über in:

$$\frac{n_1}{b} m_0 = \frac{Pv}{RT} m_0 \text{ oder } \frac{n_1}{b} = \frac{Pv}{RT}.$$

Das Molekulargewicht des Lösungsmittels fällt also aus der Formel heraus und alle Abnormitäten des osmotischen Druckes können nur durch Abnormitäten in dem Molekularzustande des Gelösten, also durch Association, Dissociation, Hydrolyse u. dgl. m. erklärt werden.

Hr. Crompton führt auch einen vor 10 Jahren widerlegten Einwand gegen die allgemein übliche Benutzung der van't Hoff-Planck'schen Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Neuen in's Feld, der genau auf demselben Missverständniss beruht. Die Formel lautet bekanntlich:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(T_0 - T) Q_1}{R T_0^2}$$

und zwar bezeichnet  $T_0 - T$  die Gefrierpunktserniedrigung,  $T_0$  den in absoluten Graden gemessenen Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels,  $R$  die Gasconstante,  $Q$  die in mechanischem Maasse gemessene latente Schmelzwärme eines Molekulargewichtes des reinen Lösungsmittels. Es wird also die Gefrierpunktserniedrigung und, nebenbei bemerkt, auch die Siedepunktserhöhung aus demselben Grunde wie der osmotische Druck von jeder Annahme über das Molekulargewicht des Lösungsmittels vollkommen unabhängig sein. Diese Unabhängigkeit von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels giebt ja eben gerade den Molekulargewichtsbestimmungen durch die Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung und des osmotischen Druckes ihren ganz besonderen Werth.

Durch die vorstehenden Erörterungen ist den gesammten Speculationen des Hrn. Crompton der Boden entzogen, wir können dieselben also auf sich beruhen lassen.

Ich wende mich nunmehr zu der Frage, die für Hrn. J. Traube<sup>1)</sup> im Mittelpunkt des Interesses steht und der er die schärfsten Waffen gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu entnehmen glaubt.

Wie wir gesehen haben, führt die Thermodynamik für die Erniedrigung der Spannung des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der verdünnten Lösung einer nicht flüchtigen Substanz zu der Formel

$$\frac{n_1}{n} = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{m_0}{m_0'}$$

oder in Worten: die relative Erniedrigung der Dampfspannung ist der Anzahl der gelösten Molekeln direct, der Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln verkehrt proportional, da, wie schon bemerkt wurde, das Verhältniss  $\frac{m_0}{m_0'}$  für jedes Lösungsmittel eine constante Grösse ist. Die Thermodynamik kann keinerlei Aufklärung über die Zusammensetzung der gelösten Molekeln verschaffen; ob sich dieselben z. B. während der Auflösung mit einer grösseren oder geringeren Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels zu labilen Verbindungen vereinigt haben oder nicht. Eine Entscheidung darüber kann nur das Experiment erbringen. Dabei ist Folgendes im Auge zu behalten. Die Bildung derartiger labiler Verbindungen zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel kann auf die Grösse  $n_1$ , d. h. auf die Anzahl der gelösten Molekeln keinen Einfluss haben. Sind also in der verdünnten Lösung  $a$  Gramme der nicht flüchtigen Substanz aufgelöst und beträgt das Molekulargewicht der gelösten Substanz  $m$ , so ist immer

$$n_1 = \frac{a}{m};$$

denn es ist offenbar vollkommen gleichgültig, ob in einer Auflösung von Rohrzucker

$$n_1 = \frac{a}{m}$$

Molekeln Zucker im wasserfreien Zustande gelöst sind, oder ob sich diese  $n_1$  Molekeln mit einer beliebigen Anzahl von Wassermolekeln zu einem labilen Hydrat vereinigt haben: die Anzahl der gelösten Molekeln bleibt immer  $n_1$ . Jede Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel im Sinne des Hrn. J. Traube kann nur die Anzahl der von dem Lösungsmittel vorhandenen Molekeln verringern, muss

<sup>1)</sup> Wiedemann's Ann. 62, 490 (1897).

also nothwendiger Weise zu einer Erhöhung der relativen Dampfdruckverminderung führen.

Nun hat sich Hr. J. Traube mit einer von Poynting<sup>1)</sup> herrührenden Ueberlegung solidarisch erklärt, die zu einem abweichenden Resultat führt. Ich wäre berechtigt zu behaupten, dass, wenn Poynting's Hypothese zu Resultaten führt, die mit den aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleiteten nicht übereinstimmen, die Unrichtigkeit der ersteren dadurch selber erwiesen ist. Denn der thermodynamische Schluss ist frei von jeder Voraussetzung ausser der, dass die betrachtete Lösung verdünnt ist. Jede andere Hypothese kann also, falls sie den Thatsachen entspricht, immer nur zu den Resultaten der Thermodynamik zurückführen. Es ist aber, wenn man dem Gedankengang von Poynting ohne Voreingenommenheit nachgeht, gar nicht schwer, das Fehlerhafte seiner ganzen Ansätze nachzuweisen. Poynting schliesst nämlich in folgender Weise: Es seien in der Raumeinheit des reinen Lösungsmittels  $N$  Molekeln desselben vorhanden, so wird die Spannung des gesättigten Dampfes bei einer bestimmten Temperatur der Zahl  $N$  proportional sein, sagen wir

$$p_0 = \alpha N.$$

In der Raumeinheit der verdünnten Lösung seien wieder  $N$  Molekeln des Lösungsmittels vorhanden und  $n$  Molekeln einer nicht flüchtigen gelösten Substanz. Jede Molekel der gelösten Substanz verbinde sich mit  $a$  Molekeln des Lösungsmittels, so dass noch  $N - an$  Molekeln des freien Lösungsmittels übrig bleiben. Die Spannung des bei derselben Temperatur gesättigten Dampfes des Lösungsmittels über der Lösung soll wieder der Concentration der verdampfbaren Flüssigkeit proportional sein, also

$$p = \alpha (N - an)$$

Das Verhältniss der beiden Dampfspannungen ist demnach:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\alpha (N - an)}{\alpha N} = \frac{N - an}{N} = 1 - \frac{an}{N},$$

also:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{an}{N}.$$

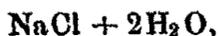
d. h. wir erhalten im Gegensatz zu dem aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik erfließenden Gesetz das überraschende Resultat, dass unter der Annahme einer Association zwischen dem gelösten und dem Lösungsmittel die relative Dampfdruckerniedrigung nicht einfach der Anzahl der gelösten Molekeln, sondern dem Product aus dieser Anzahl mal der Anzahl der von dem Lösungsmittel associirten Mo-

<sup>1)</sup> Biiblätter zu Wiedemann's Ann. 21, 322 (1897).

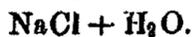
lekeln proportional ist. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass für alle Nicht-Elektrolyte in allen Lösungsmitteln das Gesetz

$$\frac{n}{N} = \frac{p_0 - p}{p_0}$$

sehr angenähert zu Recht besteht, so schliessen die HH. Poynting und J. Traube, dass für alle Nicht-Elektrolyte  $\alpha = 1$  ist, d. h. alle Nicht-Elektrolyte verbinden sich mit je einer Molekel des Lösungsmittels, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung sowohl des Gelösten als des Lösungsmittels. Ob man also Harnstoff in Wasser, in Alkohol, in Aether oder was immer für einem flüchtigen Lösungsmittel auflöst, stets und immer associirt je eine Molekel des gelösten Harnstoffes eine Molekel des Lösungsmittels. Und, wohlverstanden, was hier für den Harnstoff und seine Lösungsmittel behauptet wird, muss für jeden der zahllosen Nicht-Elektrolyte und für jedes der flüchtigen Lösungsmittel gelten, für welche die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes erwiesen worden ist. Die nahezu doppelt so grossen Dampfdruckerniedrigungen über den wässrigen Lösungen von Elektrolyten werden dadurch erklärt, dass jede Molekel des Elektrolyten zwei Molekeln Wasser associirt. Eine gelöste leitende Kochsalzmolekel hat also die Zusammensetzung:



die nicht leitende Molekel hingegen die Zusammensetzung:



Weshalb die ersteren Molekeln leiten, die letzteren hingegen nicht, weshalb zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen der ersteren Molekeln Potentialdifferenzen bestehen, zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen der letzteren Molekeln dagegen nicht, über das und noch manches Andere schweigt sich Hr. J. Traube gründlich aus. Doch lassen wir das auf sich beruhen, schon das Gesetz, dass alle Nicht-Elektrolyte eine Molekel, alle Elektrolyte zwei oder mehr Molekeln Wasser associiren, wäre, wie schon Ostwald hervorgehoben hat, ein stöchiometrisches Gesetz von einer verblüffenden Einfachheit und Tragweite. Schade nur, dass die Formel, aus der dieses Gesetz gefolgert wurde, auf einem Trugschluss beruht, also falsch ist.

Sehen wir uns den ersten Ausdruck

$$p_0 = \alpha N$$

etwas genauer an, so kann uns nicht entgehen, dass  $\alpha$  — gewissermassen die Verdampfungstendenz einer Molekel des flüchtigen Lösungsmittels — von der Temperatur und dem Druck abhängen muss. Wir dürfen also beileibe nicht, wenn es sich um das Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem bei derselben Temperatur gesättigten Dampf des Lösungsmittels handelt,

$$p = \alpha (N - a n)$$

setzen, da das Lösungsmittel im letzteren Fall unter einem anderen Druck steht. Wir könnten also höchstens

$$p = a' (N - a n)$$

setzen, sodass wir erhielten:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{a' (N - a n)}{a N},$$

und nun würde es noch weiterer Hypothesen über das Verhältnis  $\frac{a'}{a}$  bedürfen, um zu einem Gesetz zu gelangen. Das wäre aber eine ganz überflüssige Mühe, da die thermodynamische Formel unter sorgfältiger Berücksichtigung aller dieser Verhältnisse abgeleitet worden ist.

Die Formel von Poynting ist also falsch und kann von keinem an strenge Methoden gewöhnten Theoretiker zu weiteren Schlüssen benutzt werden. Es bleibt uns nichts übrig, als die von Hrn. J. Traube und seinen englischen Freunden vertheidigte Associationshypothese an der Hand der thermodynamisch abgeleiteten Formel

$$\frac{n_1}{n} = K \frac{p_0 - p}{p_0}$$

oder besser noch an der Hand der von dem Molekulargewicht des Lösungsmittels unabhängigen Gefrierpunktsformel

$$\frac{n_1}{n} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2}$$

zu prüfen. Stellen wir uns für einen Augenblick auf den Standpunkt der Associationstheorie, acceptiren wir das Gesetz, dass jede Molekel eines gelösten Nicht-Elektrolyten je eine Molekel des Lösungsmittels zu einer losen Verbindung associirt. Die Anzahl der gelösten Molekeln bleibt durch die Association unverändert, für die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels haben wir nun aber nicht mehr einfach  $n$ , sondern die Differenz  $n - n_1$  zu setzen. Unsere Formel wird also

$$\frac{n_1}{n - n_1} = Q \frac{T_0 - T}{R T_0^2}.$$

Es ist schwer, für verdünnte Lösungen von Nicht-Elektrolyten experimentell zu entscheiden, welche von den beiden Formeln den Thatsachen besser entspricht. Denn da  $n_1$  klein gegen  $n$  ist, so ist der Unterschied zwischen

$$\frac{n_1}{n - n_1} \text{ und } \frac{n_1}{n}$$

ein geringfügiger. In einer normalen, wässrigen Lösung z. B. für die

$$n_1 = 1; n = 56$$

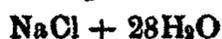
ist, würde

$$\frac{n_1}{n} = 0.0179,$$

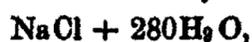
$$\frac{n_1}{n - n_1} = 0.0182$$

sein.

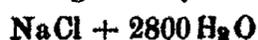
Anders verhält es sich dagegen, sowie wir versuchen, mit Hilfe der Associationshypothese die abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen für die Lösungen von gut leitenden Elektrolyten zu erklären. Gesetzt, es wäre richtig, dass die doppelte Gefrierpunktserniedrigung in einer verdünnten, wässrigen Kochsalzlösung durch eine Association des Kochsalzes mit dem Wasser herbeigeführt wird, so müsste, da die Anzahl der gelösten Molekeln durch die Association nicht geändert wird, die Anzahl der Wassermolekeln durch die Association auf die Hälfte reducirt werden, die gelösten Molekeln müssten die Hälfte des überhaupt vorhandenen Lösungsmittels associiren. Demnach müssten in einer normalen Kochsalzlösung Molekeln von der Zusammensetzung



vorhanden sein. Und nicht genug an dem: diese Hydrate müssen um so wasserreicher sein, je verdünnter die Lösung ist. In einer  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung hätten wir also das Hydrat



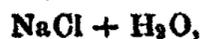
in einer  $\frac{1}{100}$  normalen Lösung das Hydrat



anzunehmen, und so ginge das weiter fort.

Die vollständige Unannehmbarkeit eines derartigen Schlusses liegt auf der Hand. Es bleibt also nur übrig, die Richtigkeit der van't Hoff-Planck'schen Formel und damit die Richtigkeit der beiden Hauptsätze der Thermodynamik zu bestreiten. Bis die Anhänger der Associationshypothese jedoch nicht den Beweis erbracht haben, dass das Gesetz von der Constanz der Energie und der Vermehrung der Entropie falsch ist, müssen wir schliessen, dass die abnorm grossen Gefrierpunktserniedrigungen nicht in einer Verringerung des Nenners  $n$ , sondern in einer Vergrösserung des Zählers  $n_1$  ihren Grund haben; mit anderen Worten, dass nicht eine Association zwischen dem Gelösten und dem Lösungsmittel, sondern eine Dissociation des Gelösten der Grund der abnorm hohen Gefrierpunktserniedrigungen ist. Ein Drittes ist vollkommen ausgeschlossen.

Eine nüchterne Kritik führt uns also zu Resultaten, die für die ganze Vorstellung von Associationen nicht gerade günstig genannt werden können. Wir wollen aber doch noch das *Sacrificium intellectus* bringen und eine weitere Folgerung der Associationshypothese prüfen. Wir legen uns einfach die Frage vor: wie gross müssen unter der Annahme, dass, wie Hr. J. Traube meint, die nichtleitenden Kochsalzmolekeln die Zusammensetzung



die leitenden Molekeln hingegen die Zusammensetzung



haben, die Concentrationen dieser Molekeln sein, damit sich das Gleichgewicht



herstelle. Die allbekannte Gleichgewichtsbedingung lehrt, dass für constanten Druck und constante Temperatur

$$\frac{C_1 C_0}{C_2} = \text{Const.}$$

sein müsste, wenn

$C_1$  die Concentration der nichtleitenden Kochsalzmolekeln,

$C_2$  die Concentration der leitenden Kochsalzmolekeln,

$C_0$  die Concentration des Wassers

bezeichnet. Da für verdünnte Lösungen, für die diese ganze Gleichgewichtsbedingung nur gilt, die Concentration des Wassers als constant betrachtet werden kann, so nimmt unsere Gleichgewichtsbedingung die Gestalt an

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{Const.}$$

Nun ist, wenn wir das molekulare Leitvermögen bei der betreffenden Verdünnung mit  $\lambda$ , das bei unendlich grosser Verdünnung mit  $\lambda_\infty$  bezeichnen,

$$C_2 = (C_1 + C_2) \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

$$C_1 = (C_1 + C_2) \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right),$$

unsere Gleichgewichtsbedingung wird demnach

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda} = \text{Const. oder } \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \text{Const.},$$

d. h. gemäss der »Theorie« des Hrn. J. Traube müsste das molekulare Leitvermögen der Elektrolyte von der Concentration unabhängig sein. Einen krasserem Widerspruch mit der Erfahrung kann man sich wohl kaum denken.

Hr. J. Traube erklärt es für wahrscheinlich, dass seine Associationstheorie zu der von van't Hoff aufgestellten Formel

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3}{v \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} = \text{Const.}$$

führt. Es ist in hohem Grade bedauerlich, dass Hr. J. Traube nicht die leiseste Andeutung über den Weg macht, auf dem er von seiner Hypothese ausgehend, zu dieser, nebenbei bemerkt auch nach van't Hoff's Meinung, rein empirischen Formel zu gelangen gedenkt. Er wäre eigentlich den Anhängern der Dissociationstheorie diese Andeutung schuldig gewesen, denn keiner von ihnen,

soweit meine Kenntnisse reichen, hat eine ihn und Andere befriedigende Erklärung für diese Formel auffinden können. Aber noch mehr, nicht allein mir, sondern auch einem unserer ersten Theoretiker, mit dem ich die Sache reiflich erwogen habe, ist es unerfindlich, wie bei Anschluss von falschen Ansätzen und bei Anwendung der bisher allgemein anerkannten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes die »Theorie« des Hrn. J. Traube zu der van't Hoff'schen Formel führen soll. Oder, wenn Hr. J. Traube etwa im Besitz eines neuen Gleichgewichtsgesetzes wäre, so hätte er uns dasselbe um so weniger vorenthalten sollen, als ja augenblicklich alle derartige Fragen im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses stehen.

Auf alle die übrigen Einwendungen einzugehen, die Hr. J. Traube in seiner Abhandlung gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation vorbringt, halte ich für überflüssig. Diese Einwendungen erweisen nur, dass Hr. J. Traube der neueren Entwicklung der Electrochemie nicht mit dem Verständniss gefolgt ist, das allein ihn berechtigen würde, über die Theorien dieser Disciplin zu urtheilen. Mir lag nur daran, dem Spuk, der mit der Associationshypothese getrieben wird, einmal in's Angesicht zu leuchten. Ich hege keinen Zweifel darüber, dass für alle sachkundigen Fachgenossen diese ganze Hypothese der Association zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in verdünnten Lösungen längst abgethan ist, und ich halte es daher auch für vollkommen überflüssig, in dieser Angelegenheit noch einmal öffentlich das Wort zu ergreifen.

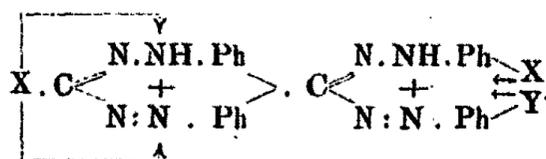
Berlin, November 1897.

525. Edgar Wedekind: Ueber die Oxydation der sich vom Acetyl, vom Benzoyl und vom Methan ableitenden Formazylverbindungen.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 11. December.)

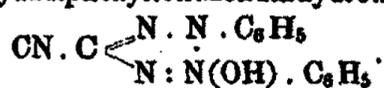
Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über den Einfluss von Substituenten auf den Gang der Ringschliessung von Formazylkörpern zu Tetrazoliumbasen ergab sich auffallender Weise, dass die Fernwirkung der am Formylkohlenstoff befindlichen Radicale z. Th. grösser ist, als der directe Einfluss der der Ringschlussstelle räumlich nahen Benzolsubstituenten:



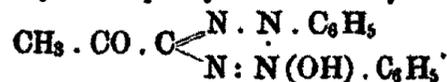
Um nun den graduellen Unterschied der zuerst genannten Radicale und damit ihre den verschiedenartigen Schwingungsbahnen entsprechende spezifische Hinderung zu erfahren, war es zunächst notwendig zu wissen, ob in allen Fällen das normale Oxydationsproduct entsteht. Von den meisten bisher bekannt gewordenen Formazylkörpern ist dies bereits festgestellt, so von den Derivaten der Ameisensäure<sup>1)</sup> und ihren Estern<sup>2)</sup>, des Wasserstoffes<sup>3)</sup>, des Benzols<sup>4)</sup> und des Diazobenzols<sup>5)</sup>; in dieser Richtung noch nicht untersucht waren die Formazylabkömmlinge des Cyans<sup>6)</sup>, des Acetyls<sup>7)</sup>, Benzoyls<sup>8)</sup> und des Methans<sup>9)</sup>.

Die experimentelle Prüfung dieser Frage hat nun ergeben, dass auch hier, mit Ausnahme des zuletzt genannten Formazylmethans, die normalen Oxydationsproducte entstehen und zwar aus:

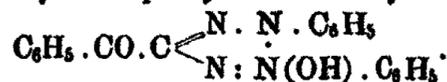
Formazylcyan  $\longrightarrow$  Cyandiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Formazylmethylketon  $\longrightarrow$  Methylketodiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Formazylphenylketon  $\longrightarrow$  Phenylketodiphenyltetrazoliumhydroxyd,



Das Formazylmethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , welches von den genannten vier Körpern der Oxydation die grössten Schwierigkeiten entgegensetzt, liefert ein hochschmelzendes halogenhaltiges Ausweichproduct, von geringerem Stickstoffgehalt, als das normale Product; über seine Constitution lassen sich zur Zeit noch keine Angaben machen.

Das sogen. Formazylcyanid ist zuerst von Rothenburg<sup>10)</sup> erhalten, aber nicht näher untersucht worden. Seine Bildung durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Cyanessigsäure auf 2 Mol. Diazoniumchlorid unter gleichzeitiger Verwandlung der einen Azogruppe in die Hydranonconfiguration erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie die Gewinnung von Formazylameisensäureester<sup>11)</sup> aus Acetessigester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 3183.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3186 und 3203.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 1690.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 25, 3189 und 3205.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 27, 689.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 25, 3539.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 26, 2787.

<sup>9)</sup> Diese Berichte 27, 154.

<sup>10)</sup> Diese Berichte 27, 689.

<sup>11)</sup> Diese Berichte 25, 3183.

15 g Cyanessigsäureäthylester werden mit verdünnter Natronlauge verseift und bei 0° in eine vorsichtig alkalisch gemachte Diazolösung eingetragen, welche aus 24.6 g Anilin, 73.8 g rauchende Salzsäure und 54.6 g Natriumnitritlösung (1 : 2) bereitet ist. Der entstandene dunkelrothe Niederschlag, dessen Menge fast die doppelte des angewandten Cyanessigesters beträgt, wird gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Broncefarbige Blättchen, die nur in kaltem Aether, Ligroin und kaltem Alkohol schwerlöslich sind. Schmp. 158—159°. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist prachtvoll dunkelblau<sup>1)</sup>, in den übrigen Lösungsmitteln tiefroth, Säuren wirken nicht verändernd.

Zur Oxydation werden 10 g Formazylcyan in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit 11 g 26.3 procentiger alkoholischer Salzsäure versetzt, dann wird unter Kühlung salpetrige Säure eingeleitet, wobei sich das Reactionsproduct als dicker Brei in feinen, fast farblosen Nadelchen ausscheidet. Da dieselben an der Luft leicht verharzen, werden sie nach dem Filtriren sofort in Eisessig gelöst; man fügt Aether bis zur Trübung hinzu, erwärmt wieder bis zur Lösung und gewinnt so nach dem Erkalten farblose Nadeln, die zur Analyse nochmals aus Eisessig und Aceton-Aether umkrystallisirt werden.

$C_{14}H_{10}N_5Cl$ . Ber. N 23.98; Gef. N 23.99.

Schmp. 265—267°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aceton, schwerlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Das Cyandiphenyltetrazoliumchlorid wird durch Kochen mit conc. Salzsäure verändert; ob es dabei vollständig zur Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure<sup>2)</sup> verseift wird, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die wässrige Lösung giebt charakteristische Fällungen mit Jodkaliumlösung, mit Platinchlorid, Goldchlorid u. s. w.; mit alkalischem Zinnchlorür wird Formazylcyan zurückgebildet, warme Alkalien reduciren ebenfalls spontan unter theilweiser Verseifung.

Die Leichtigkeit, mit der Formazylcyan aus Cyanessigestern entsteht, legte den Gedanken nahe, ähnliche Synthesen mit anderen Derivaten der Essigsäure zu versuchen; namentlich Halogene an die Stelle des Cyans zu setzen, um so einen Vergleich zwischen den hindernden Einflüssen des Chlors, Broms, Jods und des Cyans möglich zu machen.

Der Versuch ergab, dass auch in diesen Fällen Reaction eintritt, aber in einer von der normalen abweichenden Weise, die die chemische Natur des Endproductes noch ganz unaufgeklärt liess:

Es wurden z. B. 25 g Bromessigsäure in überschüssiger Kalilauge

<sup>1)</sup> Die meisten Formazylkörper zeigen in conc. Schwefelsäure grünlich-blaue Farben, nur die nitrirten intensiv rothe.

<sup>2)</sup> Das Verseifungsproduct schmilzt bei 258°, die Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure nach P. Runge bei 256—257°.

gelöst und bei 0° in eine schwach alkalische Lösung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid eingetragen, die aus 34.4 g Anilin, 103 g conc. Salzsäure und 76.3 g Natriumnitritlösung (1 : 2) bereitet ist. Nach einiger Zeit bildet sich ein hellbrauner Schaum, der unter starker Gasentwicklung emporsteigt, ausserdem hat sich nach 24 Stunden etwas schwarzbraunes Harz gebildet. Das getrocknete Product wird wiederholt ans Benzol und Ligroin umkrystallisirt und stellt ein gelb-braunes Pulver vom Schmp. 198—200° dar. Der Schmelzfluss und die Lösungen dieses Körpers sind aber intensiv braunroth gefärbt, löslich nur in Chloroform und Benzol, unlöslich in Aceton, Aether, Alkohol und Ligroin. Conc. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen mit dunkelbrauner Farbe. Der Körper ist unlöslich in Alkalien und enthält kein Halogen mehr; die ausgeführten Analysen zeigen einen auffallend geringen Stickstoffgehalt.

Gef.: C 80.14, 80.94. H 5.61, 5.62. N 6.41, 6.43.

Da sich aus den Analysenwerthen keine Schlüsse ziehen liessen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Phenollösung ausgeführt:

Molekulargewicht: Gef. 241, 276, 241.

Aus den Atomquotienten: Ber. 221.

Aus diesen Zahlen leitet sich ein Körper von der empirischen Formel  $C_{15}H_{11}NO$  ab.

Merkwürdig ist, dass das Einwirkungsproduct von Chloressigsäure, trotzdem es gleichfalls kein Halogen enthält, nicht identisch ist mit dem eben erwähnten; es schmilzt constant bei 177—178° und wird auf ähnliche Weise gewonnen; der Process scheint jedoch etwas anders zu verlaufen, wenn man beide Componenten in neutraler Lösung zusammenbringt und darauf wenig Alkali hinzugefügt: es bildete sich eine dunkle Substanz, die sich in conc. Schwefelsäure und in Chloroform mit rother Farbe löst.

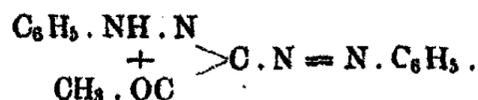
$C_{15}H_{11}NO$ . Ber. C 81.31, H 5.73 pCt.

Gef. » 79.22, » 4.97 »

Die Einwirkung substituierter Essigsäuren auf Diazoniumchloride soll eingehend studirt werden, um die Constitution der angeführten Verbindungen zu ermitteln.

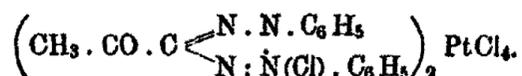
Die Oxydation des Formazylmethylketons verläuft in normaler Weise und ohne Beeinflussung der Gruppe  $.CO.CH_3$ , jedoch wirkt dieselbe dynamisch auf den Process so ein, dass die Hälfte des Materials der Oxydation sich entzieht; vielleicht ist in solchen unbegünstigten Gebilden eine theilweise räumliche Trennung<sup>1)</sup> der stickstoffhaltigen Gruppen anzunehmen, z. B.:

<sup>1)</sup> Das Cycloformazylmethylketon, welches an anderer Stelle beschrieben werden soll, erlaubt in Folge der vorhandenen Diphenylbindung eine solche Trennung nicht.



Das Reactionsproduct konnte weder als solches, noch als Jodid, sondern nur als schwer lösliches Chloroplatinat isolirt werden.

10 g Formazylmethylketon werden in wenig Chloroform gelöst, mit 13.5 g alkoholischer Salzsäure (15 proc.) versetzt und unter Kühlung mit einem kräftigen Strom salpetriger Säure behandelt, bis sich die schmutzig braunrothe Farbe der Lösung nicht mehr verändert. Dann wird in Wasser gegossen, das Chloroform und der Alkohol verdampft und der wässrigen Lösung die unoxydirten Schmierer durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Filtriren wird noch etwas concentrirt und die klare Lösung mit Platinchlorid vollständig gefällt. Der gelblich-weiße Niederschlag ist nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen analysenrein. Er ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und färbt sich selbst nach dem Lösen in viel heissem Wasser dunkler. Bei 239° zersetzt er sich und schmilzt, nachdem er sich von 170° an dunkel gefärbt hat.



Ber. C 39.54, H 2.86, N 12.32, Pt 21.69 pCt.

Gef. » 39.02, » 3.12, » 12.29, » 21.39 »

Das Chloroplatinat löst sich in geschmolzenem Phenol.

Der oben erwähnte ätherische Extract wurde über Chlorcalcium getrocknet, verdampft und der Rückstand gewogen. Es ergab sich, dass ca. 50 pCt. Keton unoxydirt geblieben waren. Das Oxydationsverfahren mit Amylnitrit und Salzsäure zwecks Isolirung des Chlorids gab bei der Neigung desselben zum Verharzen keine besseren Resultate, jedoch wurde festgestellt, dass die wässrige Lösung des Chlorids mit essigsaurem Phenylhydrazin nach einiger Zeit einen gelb-orangen Niederschlag ausscheidet, womit der Nachweis der Ketongruppe geliefert ist. Das entstandene Hydrazon konnte nicht rein erhalten werden, da es sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol spontan unter Rothfärbung reducirt. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 112,—115°.

Das dem Formazylmethylketon analog gebaute Formazylphenylketon<sup>1)</sup>, das aus Benzoylessigsäure und Diazoniumchlorid erhalten wird, zeigt wesentlich günstigere Eigenschaften: es setzt der Oxydation viel geringere Hindernisse entgegen und liefert ein prächtig krystallisirendes Product; diese Thatsache lässt sich vielleicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2767.

durch die Schwerbeweglichkeit des Phenylradicals erklären, im Gegensatz zu dem leicht beweglichen und hemmenden Methyl.

10 g Formazylphenylketon werden in Chloroform gelöst und mit einem Molekül alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach dem Einleiten von salpetriger Säure bis zur fast vollständigen Entfärbung wird in Wasser gegossen, concentrirt, filtrirt und zur Trockne verdampft.

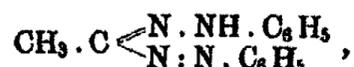
Das krystallinische Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt.

$C_{20}H_{14}N_4ClO$ . Ber. N 15.44, gef. N 15.57 pCt.

Gelblich-weiße Prismen aus Alkohol vom Schmp. 220—225°. Die wässrige Lösung wird von Jodkalium, Platinchlorid u. s. w. gefällt und giebt mit essigsauerm Phenylhydrazin ein gelbliches Hydrazon, dass nach dem Filtriren und Trocknen rothbraun aussieht; es schmilzt zwischen 104—108° unter Zersetzung.

Das Phenylketodiphenyltetrazoliumchlorid ist leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, sowie in Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin.

Was endlich die Oxydation des Formazylmethans,



betrifft, so wurde zunächst versucht, die Darstellungsweise dieses in der Literatur<sup>1)</sup> undeutlich beschriebenen Körpers zu präcisiren.

20.4 g Brenztraubensäurephenylhydrazon werden in 400 ccm einer 3-procentigen Natriumcarbonatlösung aufgelöst und mit 40 g Natronlauge (1:3) versetzt, event. filtrirt, in einem Topf mit Eis gekühlt und langsam mit einer aus 13.6 g Anilin, 15.2 g Natriumnitritlösung (1:2) und 40 g conc. Salzsäure bereiteten Diazolösung versetzt. Der rothe Niederschlag wird schnell abgesogen und mit viel Eiswasser gewaschen. Das auf Thon getrocknete Product wird unter Vermeidung unnöthig starken Erhitzens aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 120—121°.

Zur Oxydation werden 10 g Formazylmethan in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Kühlt man gut und lässt den Gasstrom nicht zu lebhaft gehen, so fallen bald hellorange gefärbte Krystalle aus, die nach dem Absaugen in Aceton oder Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt werden. Der Körper enthält Chlor, verhält sich aber nicht wie das Salz einer Base, denn er wird aus Chloroformlösung durch Aether nicht gefällt und durch Behandeln mit warmen Alkalien nicht verändert. Seine Zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 154.

setzung entspricht in Folge dessen auch nicht dem Chloride eines normalen Oxydationsproductes, wie folgende Zahlen darthun:

$C_{14}H_{13}N_4Cl$ . Ber. C 61.76, H 4.77, N 20.59 pCt.

Gef. » 42.36, » 3.64, » 12.47, 12.64 pCt.

Schmp. 232°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und beständig gegen Alkalien, zeigt nicht die Formazylreaction, d. h. durch Ammoniak und Schwefelammon tritt nicht Rothfärbung und Rückbildung von Formazylmethan ein.

Dem eben Dargelegten zu Folge und auf Grund früherer Beobachtungen erleiden demnach in der Formazylklasse die Derivate folgender Radicale die normale Oxydation:

H, COOH, COOR,  $C_6H_5$ , N : NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO . CH<sub>3</sub>, CO . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN.

Die weitere Aufgabe soll sein, diese Atomgruppierungen nach dem Grade ihrer hemmenden Wirkung, d. h. nach der Art ihrer Schwingungsbahnen zu vergleichen.

526. Frédéric Reverdin: Ueber die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten.

[III. Mittheilung, bearbeitet mit K. Käcer.]

(Eingegangen am 13. December.)

Nachdem in den früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> gezeigt wurde, dass bei der Nitrirung von Parajodanisol und Parajodphenetol eine Umlagerung des Jodatomes aus der ursprünglichen Stellung 4, welche es in diesen Derivaten einnimmt, in die Stellung 2 stattfindet, fanden wir es interessant, in dieser Richtung auch die Nitrirung anderer Jodderivate zu untersuchen; zunächst die Einwirkung von Salpetersäure auf Ortho- und Para-Jodtoluol.

Vom *o*-Jodtoluol kennt man nur ein einziges Mononitroderivat vom Schmp. 103—104°, welches Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> durch directes Nitriren des *o*-Jodtoluols mittels rauchender Salpetersäure erhielten, dessen Constitution aber bisher nicht bestimmt wurde. Die beiden theoretisch möglichen Mononitroderivate des *p*-Jodtoluols sind zwar bekannt, dieselben wurden jedoch aus den entsprechenden Nitrotoluidinen durch Ersatz der Amidogruppe gegen Jod dargestellt.

Eines derselben vom Schmp. 60.5—61° ist von Heynemann<sup>3)</sup> beschrieben worden und entspricht der Constitutionsformel I, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 997, 2595.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 158, 347.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 158, 347.

andere, Schmp. 55–56°, von Beilstein und Kuhlberg (loc. cit.) der Constitutionsformel II:

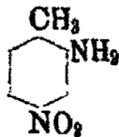


Wir fassten daher den Plan, das bei 103–104° schmelzende Mononitroderivat des *o*-Jodtoluols neuerdings darzustellen und dessen Constitution zu bestimmen, ferner zu untersuchen, welche Derivate bei der Nitrirung von *p*-Jodtoluol entstehen.

#### Nitrirung des Orthojodtoluols.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur in *o*-Jodtoluol das gleiche Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) langsam eintropfen und darauf die Flüssigkeit so lange stehen, bis ein Tropfen derselben in Wasser erstarrt, so erhält man als Hauptproduct der Reaction das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Mononitroderivat. Dieser Körper bildet nach dem Ausfällen mit Eis, Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Ligroïn weisse mikroskopische Nadeln, die bei 103° schmelzen.

In der Voraussetzung, dass sich die Nitrogruppe in der Stellung 4 oder 5 befindet, suchten wir zuerst dasselbe Derivat zu erhalten, ausgehend vom Nitrotoluidin, Schmp. 107°, welches nach der Methode von Nölting und Collin<sup>1)</sup> dargestellt wurde, und die Constitution



besitzt.

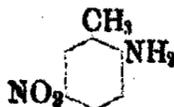
Nach der Zersetzung der Diazoverbindung des letztgenannten Nitrotoluidins mittels Jodkalium erhielten wir jedoch anstatt des erwarteten Jodnitrotoluols, Schmp. 103°, einen neuen, bei 51° schmelzenden Körper, welchem die Constitution eines *p*-Nitro-*o*-jodtoluols zukommt und der nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn grosse gelbliche Tafeln bildet, die in dem letzteren Lösungsmittel etwas leichter löslich sind, als das bei 103° schmelzende Derivat.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

$C_7H_7NO_2J$ . Ber. N 5.32. Gef. 5.39.

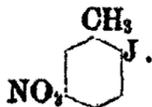
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 265.

Wir griffen nachher zu dem Nitrotoluidin, Schmp. 129.5°, von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup>, welches die Constitution



besitzt.

Indem wir dasselbe der gleichen Behandlung unterwarfen, erhielten wir das *m*-Nitro-*o*-jodtoluol 1,5,2, welches bei 103° schmilzt und die gleichen Eigenschaften wie das durch directes Nitriren von Orthojodtoluol erhaltene Product besitzt, woraus hervorgeht, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Jodtoluol als Hauptproduct das folgende Derivat entsteht:



Schmp. 103°.

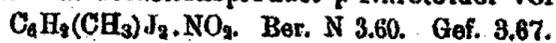
#### Nitrirung des Parajodtoluols.

Die Nitrirung des *p*-Jodtoluols wird ausgeführt, indem man dasselbe in feiner Pulverform in das gleiche Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen lässt. Nachdem man das Product in Eiswasser gegossen, wäscht man es mit Natriumcarbonatlösung, nachher mit Wasser und treibt mit Wasserdampf über.

Bei dieser Destillation geht zuerst ein schnell erstarrender Körper über, welcher aus weissen, mit einem rothbraunen Oel getränkten Krystallen besteht, die sich als *p*-Nitrotoluol erwiesen.

Später geht als Hauptproduct ein gelbes Oel über, welches nur sehr langsam destillirt und nach tüchtigem Abkühlen zu gelben Krystallen erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet der Körper gelbliche Nadeln vom Schmp. 60.5°, entsprechend dem *p*-Jod-*o*-nitrotoluol, welches Heynemann beschrieben hat.

Aus dem Rückstande nach der Wasserdampfdestillation haben wir ferner eine geringe Menge einer jod- und stickstoff-haltigen Substanz isolirt, welche aus Ligroin in kleinen citronengelben Prismen vom Schmp. 112° krystallisirt. Diese Substanz lieferte bei der Analyse die Stickstoffmenge, welche ein Dijodnitrotoluol enthalten müsste; die Bildung dieses Derivates kann nicht überraschen, da sich andertheils in dem Reactionsproduct *p*-Nitrotoluol vorfindet.



Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Jodtoluol entsteht noch ein öliges Product, über dessen Natur wir nicht im Klaren sind.

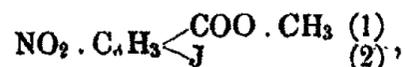
<sup>1)</sup>Ann. d. Chem. 158, 345.

Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch das *p*-Jod-*o*-nitrotoluol. Unter den Nebenproducten konnten wir, da sie nur in sehr geringer Menge entstanden, kein *o*-Jodtoluolderivat charakterisiren.

Ungeachtet dieser negativen Resultate haben wir noch das Verhalten anderer jodsubstituirtter Körperklassen bei der Nitrirung untersucht. Die in dieser Richtung angestellten Versuche mit *o*-Jodanilin, *p*-Jodanilin und *p*-Jodphenol haben gezeigt, dass Salpetersäure auf diese Substanzen sehr heftig einwirkt unter nachfolgender Jodabspaltung. Was *p*-Jodacetanilid betrifft, so ist es uns nicht gelungen, das bei 122° schmelzende Nitroderivat von Michael und Norton<sup>1)</sup> zu erhalten.

Wir haben schliesslich die Methylester der *o*- und *p*-Jodbenzoësäuren in das Bereich der Untersuchungen gezogen; diese Ester lieferten bei der Nitrirung Mononitroderivate, welche noch nicht beschrieben wurden.

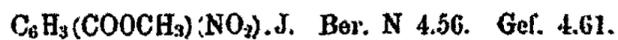
Der Methylester der *o*-Jodnitrobenzoësäure,



entsteht bei kurzem Erhitzen auf freier Flamme von 1 Theil *o*-Jodbenzoësäuremethylester mit 1 Theil Salpetersäure (spec. Gew. 1.51), bis die Entwicklung salpetriger Dämpfe etwas nachlässt. Das Nitrirungsproduct wird auf Eis gegossen und enthält in diesem Zustande, ausser dem Mononitroderivat des Esters, einen beträchtlichen Theil von *o*-Jodbenzoësäure, welche man durch Waschen mit Sodalösung entfernt.

Der in Soda unlösliche Theil wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt, woraus sich das Mononitroderivat in Form von langen blassgelben Nadeln ausscheidet, welche bei 123° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Auch aus einem Gemisch von Benzol mit etwas Ligroïn krystallisirt der Körper gut in blassgelben Prismen.

Eine Analyse lieferte folgendes Ergebniss:



Methylester der *p*-Jodnitrobenzoësäure,



Derselbe wurde erhalten, indem man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil *p*-Jodbenzoësäuremethylester mit 2 Theilen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) versetzte und nach einiger Zeit auf Eis goss. Das Reactionsproduct wurde wie das vorherige behandelt und lieferte (neben verseifter *p*-Jodbenzoësäure) ein Mononitroderivat, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 109.

aus einem Gemisch von Benzol mit Ligroin oder aus Methylalkohol in gelben rhombischen Tafelchen vom Schmp.  $103.5^{\circ}$  krystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung ergab:



Die Verschiedenheit der Krystallform und der Schmelzpunkte der beiden Mononitroderivate, welche wir soeben beschrieben haben, beweist offenbar, dass bei der Nitrierung des *p*-Jodbenzoesäuremethylesters keine Umlagerung des Jodatoms stattgefunden hat, wie dieselbe früher bei der Nitrierung von *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde. Wie die bisherigen Untersuchungen, deren Fortsetzung wir in Aussicht nehmen, gezeigt haben, steht dieser merkwürdige Fall ganz vereinzelt da.

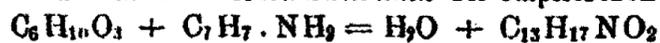
Genf, 11. December 1897.

527. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel: Zur Isomerie der Anile und Hydrazone.

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

(Eingegangen am 11. December.)

Durch Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester entstehen, wie von R. Möhlau und v. Hornbostel<sup>1)</sup> gefunden wurde, eigenthümlicher Weise zwei sehr leicht in einander umwandelbare Isomere. Dieselben werden unter Wasseraustritt nach der empirischen Gleichung



gebildet, und stehen in folgender Beziehung:

a) Primär gebildetes  $\alpha$ -Derivat, Schmp.  $79-80^{\circ}$ , schwer löslich, beim Schmelzen übergehend in:

$\beta$ ) Secundär gebildetes  $\beta$ -Derivat, Schmp.  $21-21.5^{\circ}$ , leicht löslich, am Licht langsam wieder in das  $\alpha$ -Derivat übergehend.

Für die Erklärung dieser Isomerie wären drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Structurisomerie (real gemachte Tautomerie).

a)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$  Benzylamidocrotonester.

b)  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{NC}_7\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5$  Benzylimidobutterester.

2. Stereoisomerie des Kohlenstoffs; weil die Verbindung der Formel 1a als Aethylenderivat in der *Cis*- und *Trans*-Configuration auftreten könnte.

3. Stereoisomerie des Stickstoffs; weil die Verbindung der Formel 1b als Kohlenstickstoffderivat (Anil, Schiff'sche Base) in der *Syn*- und *Anti*-Configuration auftreten könnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3376.

In der Eingangs citirten Arbeit wird die Auffassung (2) bevorzugt; jedoch sind gerade nach den inzwischen erschienenen Arbeiten über Structurisomerie zwischen Ketonen und Enolen sowie über Stereoisomerie von Stickstoffverbindungen die beiden, anderen Möglichkeiten mindestens ebenso berechtigt.

Wir haben nun diese Frage der Entscheidung näher zu bringen versucht, wenn auch nur theilweise mit positivem Resultat.

Zuerst haben wir das Verhalten der zwei Isomeren nochmals genau verglichen; indess zeigten sie sich in allen Punkten gleichartig, namentlich gaben sie mit Eisenchlorid ein und dieselbe rothe Färbung, und mit Phenylisocyanat überhaupt keine Reaction. Sodann wurden, da Benzylamin einerseits und Acetessigester andererseits für das Zustandekommen isomerer Condensationsproducte besonders geeignete Componenten zu sein schienen, noch andere analoge Condensationsproducte auf Isomerie untersucht, also erstens solche von Benzylamin mit anderen Ketonen (Benzoylessigester) resp. Ketonchloriden, und zweitens solche von Acetessigester mit anderen Basen, namentlich mit Diphenylhydrazin. Die erste Versuchsreihe (Benzylamin-Acetessigester-ähnliche Ketone) ergab allerdings leider keine weitere Isomerien, ja bei Anwendung dialkylierter Acetessigester nicht einmal analoge Condensationsproducte. Dieses negative Ergebniss ist indess, wie hervorgehoben werden möge, nicht gegen die Erklärungsmöglichkeit (1), d. i. gegen die Formel vom Crotonsäuretypus,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , geltend zu machen, zumal auch umgekehrt Aethylbenzylamin mit Acetessigester sich nicht condensirt und Piperidin nur sehr schwierig reagirt; denn diese Thatsache könnte man ebenso gut zu Gunsten des Crotonsäuretypus deuten. Man wird vielmehr diese Indifferenz hier in beiden Fällen der Reactionshemmung durch die Alkoholradicale zuzuschreiben haben, wie denn auch bekanntlich Dialkylamine mit Acetessigester viel trüger reagiren, als Monalkylamine.

Dagegen konnten nach dem zweiten Verfahren, nämlich aus Acetessigester und Diphenylhydrazin zwei Isomere erhalten werden, die sich ganz ähnlich, wie die oben beschriebenen Körper, namentlich auch hinsichtlich der gegenseitigen Uebergänge verhalten.

Die Isomerie der Condensationsproducte aus Acetessigester und Diphenylhydrazin spricht aber nach meiner Ansicht nicht für die beiden isomeren Producten aus Acetessigäther und Benzylamin zuertheilte Structurformel als Benzylamidocrotonsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und deren Unterscheidung als geometrisch isomere Aethylenkörper. Denn wenn man diese Auffassung auf die beiden isomeren Diphenylhydrazin-Derivate übertragen wollte, so würden beide der Formel 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$$
 entsprechen, also keines

ein echtes Hydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , sein. Daraus würde  
 $\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

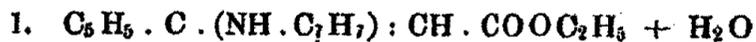
folgen, dass die Einwirkung von Hydrazinen auf Ketone überhaupt nicht zu echten Hydrazonen zu führen brauche — zu welcher Annahme zum mindesten wohl keine Veranlassung vorliegt.

Somit dürften zur Erklärung der zwei Isomeriepaare (Acetessigester + Benzylamin und Acetessigester + Diphenylhydrazin) wohl eher die Fälle (1) und (3), als der Fall (2) heranzuziehen sein. Für Fall (1), — Annahme von Structurisomerie — ist geltend zu machen, dass gerade in der leichten wechselseitigen Ueberführbarkeit der zwei Isomeren eine Analogie zu dem ähnlichen Verhalten der neuerdings entdeckten, structurisomeren Ketone und Enole hervortritt. Für Fall (3) — Annahme von geometrischer Isomerie des Stickstoffs — ist das Gleiche anzuführen, und namentlich auch auf die bereits nachgewiesene Existenz stereoisomerer Hydrazone (auch Diphenylhydrazone) hinzuweisen. Ich möchte dieser letzteren Auffassung deshalb vorläufig den Vorzug geben, ohne jedoch deshalb das Vorhandensein von Structurisomerie für unwahrscheinlich zu halten<sup>1)</sup>.

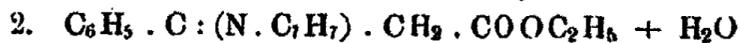
#### Benzylamin und Benzoylessigester.

Benzoylessigester reagirt nicht, wie Acetessigester mit der gleichmolekularen Menge des Amins schon bei gewöhnlicher Temperatur, (bezw. sogar im Kältgemisch) unter Wasser-Abscheidung.

Die Reaction, welche entweder zum Benzylamido-Zimmtsäureäthylester,

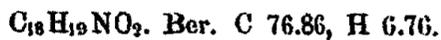


oder zum Benzylimidohydrozimmtsäureäthylester,



führen konnte, tritt erst beim anhaltenden Digeriren auf dem Wasserbade ein. Das nach dem Erkalten erstarrte Reactionsproduct liefert beim Krystallisiren aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 68°.

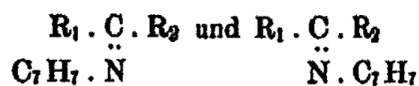
Das Condensationsproduct ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.



<sup>1)</sup> Für Structurisomerie könnte auch die von Brühl ermittelte Verschiedenheit der Molekular-Refraction der isomeren Benzylamin-Acetessigester angeführt werden (Zeitschr. phys. Chem. 22, 394), deren Entdeckung daselbst übrigens irrthümlich Hantzsch, und nicht Möhlau, zugeschrieben wird. Jedoch haben gerade die letzten Publicationen Brühl's gezeigt, dass die Spectrochemie des Stickstoffs so complicirt ist, dass bestimmte Schlüsse aus der Molekular-Refraction auf die Constitution schwerlich gezogen werden können.

Die Versuche zur Darstellung der isomeren Form waren erfolglos, da unter allen Bedingungen, unter denen sich die zwei isomeren Benzylamin-Acetessigester in einander verwandeln liessen, der Benzylamin-Benzoylessigester stets in derselben Form vom Schmp. 68° intact blieb. Auch durch Anlagerung von Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung wurde zwar ein festes Chlorhydrat erhalten, allein dasselbe regenerirte durch Eintragen in Sodalösung die ursprüngliche Verbindung. — Bemerkenswerth ist jedoch, dass Benzylamin-Benzoylessigester (Schmp. 68°) tiefer schmilzt, als die hochschmelzende, stabile Form des Benzylamin-Acetessigesters (Schmp. 79–80°). Es wird danach wahrscheinlich, dass das nur in einer Form bekannte Benzoylessigester-Derivat der tiefschmelzenden, labilen Modification des Acetessigester-Derivates entspricht, dass also hier umgekehrt die hochschmelzende Form so labil ist, dass sie nicht isolirt werden konnte.

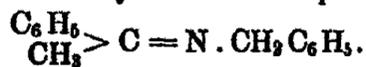
Die Möglichkeit, dass bei der Condensation von Benzylamin mit Ketonen oder Ketonchloriden die zwei stereoisomeren Formen



aufzutreten könnten, veranlasste die folgenden Versuche, die freilich in diesem Punkte auch kein Ergebniss lieferten.

#### Benzylamin und Acetophenon

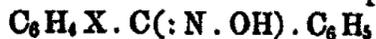
reagiren in gleichmolekularen Mengen erst nach längerem Erwärmen am Rückflusskühler. Das in grossen Tropfen abgeschiedene Wasser wurde durch geglühte Potasche, geringe Mengen unangegriffenen Benzylamins durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das filtrirte röthlichgelbe Oel scheidet erst nach längerem Stehen grosse Tafeln ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen und bei 43–44° schmelzen. Das Condensationsproduct war zu Folge der Analyse das erwartete Benzylimidoacetophenon,



$C_{15}H_{15}N$ . Ber. N 6.69. Gef. 6.94.

Die dicke ölige Mutterlauge dieses an sich schon schwer erstarrenden Körpers liess sich nicht zur Krystallisation bringen; es musste daher unentschieden bleiben, ob sie ein zweites Isomeres enthält; jedenfalls war ein solches nicht isolirbar.

Da aber nach den bei den Oximen gemachten Erfahrungen auch das Acetophenonderivat (Methylphenylketoxim) nur in einer Form, wohl aber die asymmetrisch constituirten Benzophenonoxime



in 2 Formen bestehen, liessen sich auch für die analogen Benzylamin-derivate substituirt Benzophenone günstigere Chancen für die

Existenz zweier Isomere erwarten. Jedoch wurde vor diesen Versuchen das Verhalten des einfachen Benzophenons studirt, um die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Reactionsproducte kennen zu lernen. Benzophenon vereinigt sich mit Benzylamin nur sehr schwer und unvollständig, selbst im Druckrohr bei höherer Temperatur. Es musste daher zu dem reaktionsfähigeren Ketonchlorid gegriffen werden. — 1 Mol. Benzophenonchlorid (vom Sdp. 193° bei 30 mm Druck) wurde mit etwas mehr, als 3 Mol. Benzylamin vorsichtig auf dem Wasserbade bei Abschluss von Feuchtigkeit erwärmt, bis sich eine Probe der mit Chloroform verdünnten Mischung nicht mehr durch Abscheidung von Benzylaminchlorhydrat trübte. Dann wurde mit absolutem Aether verdünnt, filtrirt, und der geringe Ueberschuss der Base durch Einleiten von Kohlendioxyd als Carbonat niedergeschlagen. Beim Verdunsten des Filtrats krystallisirte alsdann langsam das



Es bildet kleine Krystalle vom Schmp. 64°, ist sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger löslich in Benzol und Ligroin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ . Ber. C 88.88, H 6.27, N 5.17.  
Gef. » 88.84, » 6.04, » 5.66.

Durch Erwärmen mit Alkalien oder mit verdünnter Säure wird es sehr rasch in die beiden Componenten, Benzophenon und Benzylamin, gespalten.

#### Anisylphenylketonchlorid und Benzylamin.

Die Vermuthung, dass sich aus diesem Ketonchlorid, welches mit Phenyl- und Diphenyl-Hydrazin zwei stereoisomere Hydrazone<sup>1)</sup> liefert, auch mit Benzylamin zwei stereoisomere Anile erhalten liessen, konnte deshalb leider nicht zur Gewissheit gemacht werden, weil das, in der soeben besprochenen Weise erhaltene, ölige Reactionsproduct trotz aller Bemühungen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Nur könnte man gerade in diesem Umstande eine Andeutung für das Vorhandensein eines Gemisches zweier Isomeren sehen, zumal das Anisylphenylketon, sein Chlorid und alle seine einheitlichen Derivate höher schmelzen und besser krystallisiren, als das Benzophenon und dessen entsprechende Abkömmlinge.

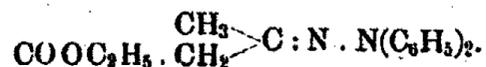
So sollte man mit Rücksicht auf den Schmp. 64° des aus dem öligen Benzophenonchlorid erhältlichen Benzylimidobenzophenons auch erwarten, dass durch die entsprechende Reaction mit festem Anisylphenylketonchlorid (vom Schmp. 54°) auch feste, ziemlich hochschmel-

<sup>1)</sup> Hantzsch und Overton, diese Berichte 26, 9 u. 18.

zende Producte gebildet werden sollten. Vielleicht liegt also ein niedrig schmelzendes und wegen der grossen Aehnlichkeit der Stereoisomeren untrennbares Gemisch der beiden Formen vor.

#### Acetessigester und Diphenylhydrazin

condensiren sich, am besten in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt zu dem Hydrazon



Das primär ausgeschiedene  $\alpha$ -Derivat bildet weisse Krystalle, welche, auch nach beliebig oft wiederholtem Umkrystallisiren, ausnahmslos anzuwendendem Grunde stets unscharf zwischen 120—135° schmelzen, sich durch grosse Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, auch in heissem Alkohol, Aether und Benzol auszeichnen, und nur von warmem Chloroform, Aceton und Essigester merklich aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen wird es durch Ligroin nahezu vollständig wieder gefällt.

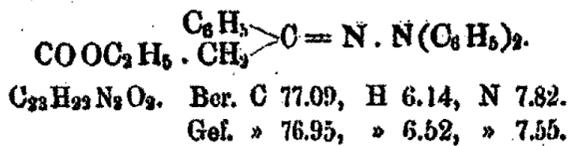
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 72.97, H 6.76, N 9.46.  
Gef. » 72.70, » 7.04, » 9.71.

Das secundäre  $\beta$ -Derivat bildet sich beim Erwärmen des primären Hydrazons. Wie schon erwähnt, schmilzt letzteres unscharf zwischen 120—135°. Sowie es völlig geschmolzen ist, erstarrt es beim Erkalten nicht mehr, und zwar nicht einmal im Kältgemisch bezw. durch Berührung mit dem festen, ursprünglichen Körper. Dieses verflüssigte Product ist ferner, wie durch genaue Wägung festgestellt wurde, trotz seiner deutlich ausgesprochenen Gelbfärbung beim Schmelzen, aus dem  $\alpha$ -Derivat ohne jede Gewichtsabnahme hervorgegangen, sodass auf eine Analyse verzichtet werden konnte, und die Abwesenheit von Verunreinigungen damit erwiesen war. Dieses Oel unterscheidet sich ferner sehr scharf vom ursprünglichen, sehr schwer löslichen Körper durch seine Leichtlöslichkeit fast in allen Lösungsmitteln, selbstverständlich mit Ausnahme von Wasser, und auch mit Ausnahme von Ligroin. Denn es mischt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sogar in den Flüssigkeiten, in denen das  $\alpha$ -Derivat fast unlöslich ist, kurz, man trifft ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei den zwei Condensations-Producten aus Acetessigester und Benzylamin. Auch hier wandelt sich die durch Erhitzen gebildete, flüssige, bezw. niedrig schmelzende, bei hoher Temperatur stabile Form bei gewöhnlicher Temperatur wieder langsam in den ursprünglichen hochschmelzenden Körper um, denn beim längeren Stehen der  $\beta$ -Modification an sich, oder auch in Lösung, scheiden sich allmählich wieder die Krystalle der  $\alpha$ -Modification ab.

## Benzoylessigester und Diphenylhydrazin

ergeben in alkoholischer Lösung anfangs ein gelbes, dickes, mit Alkohol schwer mischbares Oel, das im Exsiccator zu grossen prismatischen Krystallen vom Schmp. 109–110° erstarrt. Dieselben sind ein-

## Diphenylhydrazon des Benzoylessigsäureäthylesters,



Allein beim Erhitzen bleibt diese Substanz, wie schon durch ihren scharfen und stets constant bleibenden Schmelzpunkt angedeutet wird, völlig intact; auch durch Eintragen des durch Salzsäuregas in Benzollösung erzeugten Chlorhydrates in Sodalösung wurde sofort der ursprüngliche feste Körper regeneriert. Dieses nur in einer Form bekannte Diphenylhydrazon des Benzoylessigesters besitzt aber auffallender Weise nicht nur einen tieferen Schmelzpunkt, als das primäre  $\alpha$ -Diphenylhydrazon des Acetessigesters, sondern unterscheidet sich von letzterem, sehr schwer löslichen Körper, auch durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Benzol u. s. w.

Es wird danach auch hier, wie für die entsprechenden Condensationsproducte mit Benzylamin, wahrscheinlich, dass die nur in einer Modification erhältlichen, also einzig stabilen Diphenylhydrazin-Derivate des Benzoylessigesters nicht den hochschmelzenden, schwer löslichen  $\alpha$ -Formen, sondern den tieferschmelzenden, bezw. flüssigen und leicht löslichen  $\beta$ -Formen des Acetessigesters analog configurirt sind.

## 528. Emil Fischer: Ueber die Tetramethylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 13. December.)

Die leichte Gewinnung der Tetramethylharnsäure durch Methylierung der Harnsäure auf nassem Wege hat mich veranlasst, die Eigenschaften und Metamorphosen dieser schönen Verbindung genauer zu untersuchen, als es früher mit der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge möglich war<sup>1)</sup>. Der älteren Beschreibung der Säure habe ich Folgendes zuzufügen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 223° (corr. 228°), der Geschmack ist stark bitter. Sie löst sich in etwas weniger, als 3 Theilen siedendem Wasser und in ungefähr 27 Theilen kochendem absolutem Alkohol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1784.

In Wasser von 20° löst sie sich 1 : 39. Für die Bestimmung diente eine Lösung, welche durch 5-stündiges Schütteln der gepulverten Substanz mit Wasser gewonnen war.

Aus warmem Wasser krystallisirt sie entweder sofort in ziemlich grossen, derben Formen oder auch in langen feinen Nadeln. Lässt man aber die letzteren mit der Mutterlauge längere Zeit stehen, so verschwinden sie allmählich und an ihre Stelle treten die derben Krystalle. Letztere sind von Hrn. A. Reuter im mineralogischen Institut der hiesigen Universität gemessen worden. Ich verdanke ihm folgende Angaben:

System: Monoklin.

$$\begin{aligned} \text{Axenverhältnis: } a : b : c \\ 1.76861 : 1 : 2.00792, \\ \beta = 61^\circ 20' 15''. \end{aligned}$$

Ebene der optischen Axen: Senkrecht zur Symmetrieebene.

Ausführlichere Mittheilung hierüber wird Hr. Reuter anderswo machen.

Verwandlung der Tetramethylharnsäure in Chlorcaffein.

Dieselbe erfolgt beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid, indem das in Stellung 9 befindliche Methyl sammt dem benachbarten Sauerstoff abgelöst wird. Die Reaction verläuft zwar nicht so glatt wie die Ueberführung des Hydroxycaffeins in Chlorcaffein oder der 1.3-Dimethylharnsäure in Chlortheophyllin, aber sie ist insofern beachtenswerth, als durch sie zum ersten Mal der directe Uebergang von der Harnsäure zum Caffein möglich wurde; denn ich habe diese Beobachtung schon im Januar 1896 gemacht, unmittelbar nach der Auffindung der directen Bildung von Tetramethylharnsäure durch nasse Methylierung der Harnsäure, bevor das Hydroxycaffein als Trimethylharnsäure erkannt war.

Wird Tetramethylharnsäure mit der fünffachen Menge frisch destillirtem Phosphoroxchlorid im geschlossenen Gefäss im Oelbad auf 160° erhitzt, so löst sie sich bald klar auf und geht allerdings recht langsam und nur zum Theil in Chlorcaffein über. Man setzt deshalb das Erhitzen mindestens 10 Stunden fort, wobei sich die Flüssigkeit sehr schwach braun färbt. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen ab. Beim Oeffnen des Rohres entweicht sehr wenig Gas, es scheint deshalb das Methyl nicht als Chlor-methyl abgespalten zu werden. Um das Chlorcaffein zu isoliren, verdampft man die ganze Masse, ohne sie vorher zu filtriren, am besten unter vermindertem Druck, bis das Phosphoroxchlorid verschwunden ist, und behandelt den amorphen Rückstand mit kaltem Wasser. Dabei bleibt das rohe Chlorcaffein als schwach grau gefärbte, krystalli-

nische Masse zurück, während unveränderte Tetramethylharnsäure und Phosphorverbindungen in Lösung gehen.

Die Ausbeute an unlöslichen Chlorproducten betrug nach zehnstündigem Erhitzen 70 pCt. der angewandten Tetramethylharnsäure. Will man aus der wässrigen Mutterlauge die unveränderte Tetramethylharnsäure zurückgewinnen, so wird dieselbe mit Natronlauge nahezu neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform ausgelaugt. Die Menge der zurückgewonnenen Säure betrug bei obigem Versuch 15 pCt. der angewandten Menge. Das Chlorcaffein ist durch ein anderes chlorreicheres Product verunreinigt, von welchem es durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol befreit werden kann. Vollständiger aber gelingt die Trennung auf folgende Art: Der rohe Chlorkörper wird mit der 5-fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) 3 Stunden auf 130° erhitzt, dann die Lösung sammt dem gebildeten Niederschlage zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kalter, stark verdünnter Natronlauge ausgezogen und das unlösliche Chlorcaffein aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte Präparat schmolz bei 186—188°.

$C_8H_9N_4O_2Cl$ . Ber. Cl 15.55. Gef. Cl 15.65.

Die Ausbeute an reinem Chlorcaffein, welches noch durch Ueberführung in Caffein identificirt wurde, betrug 30 pCt. der angewandten Tetramethylharnsäure.

Die alkalische Mutterlauge giebt beim Ansäuern einen Niederschlag von methyilirten Harnsäuren, welche aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch die Wirkung der Salzsäure gebildet werden.

#### Bildung von Allocaffein aus Tetramethylharnsäure.

Wie schon früher erwähnt, giebt die Tetramethylharnsäure zwar die Murexidreaction, aber schwächer, als die Trimethylverbindung und sehr viel schwächer, wie ich jetzt hinzufügen kann, als die Harnsäure selbst. In der That ist die Bildung eines Alloxanderivates bei der Einwirkung von starker Salpetersäure oder von Chlorwasser nur eine Nebenreaction. Als Hauptproduct entsteht dabei ein schwerlöslicher, krystallinischer Körper, welcher sich als identisch mit dem Allocaffein<sup>1)</sup> erwiesen hat. Die beste Ausbeute, etwa 70 pCt. der Theorie, wurde erhalten beim Einleiten eines ziemlich starken Chlorstroms in die einprocentige wässrige Lösung der Tetramethylharnsäure bei 25°. Nach wenigen Minuten schon beginnt die Krystallisation des Allocaffeins und nach längstens einer halben Stunde kann die Reaction beendet sein. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt zur völligen Reinigung.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 215, 275.

0.2057 g Substanz: 0.3175 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O.  
 0.1844 g » : 28.4 ccm N (14°, 773 mm).  
 C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 42.29, H 3.92, N 18.5.  
 Gef. » 42.15, » 4.05, » 18.42.

Der Vergleich der Substanz mit dem früher aus Hydroxycaffein gewonnenen Präparate ergab völlige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt wurde etwas höher als früher — bei 203° (corr. 206°) — gefunden. Die Substanz löst sich in etwa 60 Theilen heissem absolutem Alkohol, sehr viel schwerer wird sie von heissem Wasser aufgenommen. Leicht löst sie sich dagegen in kalter concentrirter Schwefelsäure. Von Alkalien wird sie schon in der Kälte, von Ammoniak dagegen erst in der Wärme in erheblicher Menge gelöst und gleichzeitig zersetzt. Vermischt man die heisse alkoholische Lösung mit warmem, sehr verdünntem Barytwasser und erhitzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich ein unlösliches Barytsalz, welches Silbernitrat stark reducirt und mesoxalsaurer Baryt zu sein scheint. Von starker Salpetersäure wird die Substanz beim Abdampfen nicht verändert.

Die Bildung des Allocaffeins aus der Tetramethylharnsäure erfolgt nach der Gleichung:



Da dasselbe auch aus dem Hydroxycaffein durch Ablösung von Ammoniak entsteht, so kann es das in Stellung 9 befindliche Stickstoffatom des Purinkernes nicht mehr enthalten. Man hat es hier also wieder mit einer ganz neuen Aufspaltung des Purinkernes zu thun, und da das bisher so schwer zugängliche Allocaffein nach der neuen Methode leicht darzustellen ist, so beabsichtige ich, den Vorgang genauer zu untersuchen.

#### Oxytetramethylharnsäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Mit diesem Namen bezeichne ich eine Verbindung, welche sich von der Tetramethylharnsäure nur durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet und daraus auf folgende Weise gewonnen werden kann. 3 g Tetramethylharnsäure werden in 60 g trockenem und alkoholfreiem Chloroform gelöst und in die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ein starker Strom von trockenem Chlor eingeleitet. Beim Verdampfen des Chloroforms auf dem Wasserbade bleibt ein syrupöser Rückstand, welcher nach dem Aufnehmen mit Alkohol Krystalle abscheidet. Ihre Menge betrug durchschnittlich nicht mehr, als 0.4 g. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol genügt, um die Substanz zu reinigen.

0.2053 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3390 g CO<sub>2</sub>, 0.0938 g H<sub>2</sub>O.  
 0.1781 » » ( » » » » ): 35.0 ccm N (15°, 769 mm).  
 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.0, H 5.0, N 23.33.  
 Gef. » 45.03, » 5.07, » 23.26.

Die Oxytetramethylharnsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen langen Nadeln, welche bei 224° (corr. 229°) schmelzen und leicht sublimiren.

Beim Erwärmen mit verdünntem Barytwasser wird sie in dem Maasse wie Lösung erfolgt, sofort zersetzt, und es entsteht ein unlösliches Barytsalz, welches Silberlösung stark reducirt und wahrscheinlich mesoxalsaurer Baryt ist. Für die genaue Untersuchung reichte das Material nicht aus. Die Oxytetramethylharnsäure hat bis jetzt kein Analogon, denn die nach Bildung und Eigenschaften recht ähnliche Oxy-7.9-dimethylharnsäure (Oxy- $\beta$ -dimethylharnsäure)<sup>1)</sup> mit der Formel  $C_7H_{10}N_4O_5$  unterscheidet sich von ihr durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser.

#### Verhalten der Tetramethylharnsäure gegen Alkalien.

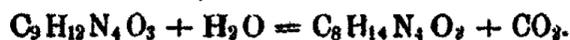
Im Gegensatz zur Harnsäure selbst und ihren unvollständig methylyliten Derivaten, welche Salze bilden, wird die neutrale Tetramethylverbindung ähnlich dem Caffein von Alkali überraschend leicht zerstört. Kurzes Kochen mit verdünnter Lauge genügt dazu, und derselbe Vorgang findet auch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Als 3 g feingepulverte Tetramethylharnsäure mit 27 ccm Normalkalilauge (2 Mol. KOH) dauernd bei 15° geschüttelt wurden, war nach 6 Stunden klare Lösung und völlige Zersetzung eingetreten. Die Flüssigkeit roch schwach nach Methylamin. Zur Neutralisation wurden bei Anwendung von Methylorange als Indicator 38 ccm Normal-schwefelsäure verbraucht, wobei ziemlich starke Entwicklung von Kohlensäure stattfand. Beim Verdampfen der Lösung unter stark vermindertem Druck bleibt, neben Kaliumsulfat, ein syrupartiger Rückstand, aus welchem sich mit warmem Chloroform ein kleiner Theil auslaugen lässt. Die Hauptmenge ist aber das Sulfat einer organischen Base und in Chloroform unlöslich. Um dieselbe zu gewinnen, löst man den Rückstand wieder in Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak, verdampft unter vermindertem Druck bei 40° und extrahirt abermals mit Chloroform. Beim Verdampfen des letzteren bleibt dann ein Syrup, welcher nach mehrstündigem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit kaltem Essigester verrieben und filtrirt. Ihre Menge beträgt ungefähr 40 pCt. der angewandten Tetramethylharnsäure. Zur Reinigung wurde das Product aus heissem Aceton umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 165—167° constant blieb. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

1. 0.2048 g Sbst.: 0.3600 g  $CO_2$ , 0.1285 g  $H_2O$ .
2. 0.2037 » » : 0.8570 » » , 0.1238 » » .
3. 0.1705 » » : 40.4 ccm N (16°, 769 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1781.

$C_8H_{14}N_4O_7$ . Ber. C. 48.48, H 7.07, N 28.28.  
Gef. » 47.94, 47.80, » 6.97, 6.75, » 27.96.

Trotz der Differenz im Kohlenstoff, welche wohl durch eine kleine, schwer entfernbare Verunreinigung veranlasst war, halte ich die obige Formel für genügend begründet. Die Verbindung entsteht demnach aus der Tetramethylharnsäure nach der Gleichung



Dieselbe entspricht der Bildung des Caffeidins aus dem Caffein



Ich halte deshalb das neue Product für das Analogon des Caffeidins und nenne es Tetramethylureidin.

Es schmilzt bei 165—167° (corr. 166—168°) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Rücklassung von Kohle. Dabei tritt ein stechender Geruch nach Cyansäure oder Isocyanaten auf, und es destillirt eine farblose dicke Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich ist.

In Wasser und Alkohol ist das Tetramethylureidin sehr leicht löslich, auch von heissem Aceton wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen kleinen Prismen. Schwieriger wird es von Essigester und noch schwerer von gewöhnlichem Aether gelöst. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Curcuma.

Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und bisher aus Mangel an Material nicht genauer untersucht worden. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Substanz bei längerem Kochen reducirt.

529. H. G. Söderbaum: Ueber das Acetylen als  
quantitatives Reagens.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. December.)

Wie vor einiger Zeit erwähnt<sup>1)</sup>, lässt sich das Acetylen sowohl zur quantitativen Bestimmung des Kupfers an und für sich, als auch zur Trennung dieses Metalls von Zink sehr vortheilhaft verwenden. Bei dem entschiedenen Vorzug, welchen dieses durch die aufblühende Carbidindustrie so leicht zugänglich gewordene Gas in mancher Hinsicht gegenüber unserem, sonst am häufigsten gebrauchten, gasförmigen Fällungsmittel — dem Schwefelwasserstoff — darbietet, schien es angemessen zu sein, die Versuche auf einige weitere Metalle auszudehnen. Es wurde dabei zunächst die Trennung des Kupfers von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 902.

Cadmium und Arsen in Arbeit genommen, und zwar mit nicht weniger günstigem Erfolg, weshalb die bisher gemachten Beobachtungen hier kurz zusammengestellt werden mögen.

#### Trennung des Kupfers von Cadmium.

**Ausführung der Versuche.** — Als Ausgangsmaterial wurde einerseits reiner krystallisirter Kupfervitriol, andererseits Cadmiumnitrat angewendet (letzteres jedesmal aus einer genau abgewogenen Quantität Cadmium dargestellt). Das Salzgemisch wurde in etwa 150 ccm Wasser gelöst, mit 10–15 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure und dann mit 20–25 ccm Ammoniak (0.96) versetzt. Man erwärmt nun einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die anfangs tief dunkelblaue Flüssigkeit nur noch schwach hellblau erscheint. Aus der in dieser Weise vorbereiteten heissen Lösung scheidet sich beim Hindurchleiten von Acetylen das Kupfer sofort aus, und zwar in Form eines rothbraunen, allmählich dunkler werdenden Niederschlages. Beim Abfiltriren desselben ist Folgendes zu beachten. Da sich eine ammoniakalische Cadmiumlösung beim Verdünnen mit viel Wasser unter Umständen bekanntlich leicht trübt, und da das anwesende Ammoniumsulfid nicht immer ausreicht, um einer solchen Trübung sicher vorzubeugen, so empfiehlt es sich — besonders bei Bestimmung grösserer Cadmiummengen — den Niederschlag zwei- bis drei-mal mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu decantiren, welche man zuvor mit Acetylen gesättigt hat. Erst dann wird er auf das Filter gebracht und mit heissem Wasser ohne Verzug ausgewaschen. Die Ueberführung des Acetylenkupfers in Kupferoxyd geschah in früher angegebener Weise durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure und nachheriges Glühen des erhaltenen Nitrates.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate, welches bei richtiger Ausführung vollkommen farblos ist und keine Spur von Kupfer enthält, lässt sich das Cadmium direct nach den üblichen Methoden abscheiden. Bei den unten angeführten Analysen wurde es entweder durch Schwefelammonium als Sulfuret oder mittelst Elektrolyse als Metall bestimmt. Im letzteren Falle ist selbstverständlich zuvor durch Ansäuern und Eindampfen der Flüssigkeit jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen.

- Belege. 1. 0.1711 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.2904 g Cd gaben 0.0544 g  $\text{CuO} = 0.0434$  g Cu (berechnet 0.0435) und 0.2898 g Cd.
2. 0.6609 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.1556 g Cd gaben 0.2104 g  $\text{CuO} = 0.1680$  g Cu (berechnet 0.1680) und 0.1998 g  $\text{CdS} = 1553$  g Cd.
3. 0.4519 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.0967 g Cd gaben 0.1436 g  $\text{CuO} = 0.1147$  g Cu (berechnet 0.1149) und 0.0963 g Cd.
4. 0.5975 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.0155 g Cd gaben 0.1891 g  $\text{CuO} = 0.1508$  g Cu (berechnet 0.1512) und 0.0151 g Cd.

## Trennung des Kupfers von Arsen.

Wenn die Säuren des Arsens ausschliesslich als Ammoniumsalze vorhanden sind, gelingt ihre Trennung von Kupfer durch Acetylen nur unvollkommen, indem der entstehende Niederschlag von Acetylenkupfer leicht eine, wenn auch geringe Menge von Arsen mitreist. Dieser Uebelstand lässt sich indessen unschwer dadurch beseitigen, dass man eine zur völligen Sättigung der arsenigen (bezw. Arsen-) Säure genügende Quantität Alkali hinzugeibt.

Die Versuche wurden somit derart ausgeführt, dass die abgewogene und in Natronlauge gelöste arsenige Säure zu einer mit schwefliger Säure und Ammoniak versetzten Kupferlösung von bekanntem Gehalt gegeben und alsdann in die (heisse) Lösung Acetylen in ziemlich raschem Strom eingeleitet wurde, bis sich das gebildete Acetylenkupfer vollständig abgesetzt hatte und die darüber stehende Flüssigkeit geklärt erschien. Das vom Acetylenniederschlag ablaufende Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und schliesslich durch Magnesiumchlorid in bekannter Weise gefällt.

Belege. 1. 0.5036 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.0509 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaben 0.1602 g  $\text{CuO} = 0.1279$  g Cu (berechnet 0.1280) und 0.0973 g  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 0.0384$  g As (berechnet 0.0385).

2. 0.4072 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.1234 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaben 0.1292 g  $\text{CuO} = 0.1032$  g Cu (berechnet 0.1035) und 0.1989 g  $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7 = 0.0938$  g As (berechnet 0.935).

3. 0.3970 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.1329 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaben 0.1264 g  $\text{CuO} = 0.1007$  g Cu (berechnet 0.1005) und 0.2078 g  $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1005$  g As (berechnet 0.1005).

4. 0.2517 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und 0.2263 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  gaben 0.0804 g  $\text{CuO} = 0.0642$  g Cu (berechnet 0.0640) und 0.3535 g  $\text{Mg}_3\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1710$  g As (berechnet 0.1715).

Das zu obigen Versuchen angewendete Acetylen gas wurde stets durch Waschen, zuerst mit Bleiacetat, dann mit saurer Sublimatlösung gereinigt. Letzteres Reagens, welches von Bergé und Rey chler<sup>1)</sup> empfohlen wird, um das Acetylen von Phosphorwasserstoff vollständig zu befreien, hat sich in dieser Hinsicht als sehr vorth eilhaft bewährt. Uebrigens sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass nach den bisher gemachten Erfahrungen der meistens sehr kleine Gehalt des (gewaschenen) Acetylens an Phosphorwasserstoff bezüglich der Kupferbestimmungen im Allgemeinen von ziemlich geringem Be lang ist. Es wurde, gerade um den Einfluss der genannten Ver unreinigung näher zu ermitteln, eine Reihe von Controllversuchen an gestellt, wobei die Sublimatwaschflasche aus dem Reinigungsapparate fortgelassen wurde. Allein bei wiederholter Prüfung der so erhal-

<sup>1)</sup> Bulletin de la Société chim. de Paris 3<sup>e</sup> sér. 17, 219.

tenen Niederschläge auf einen etwaigen Phosphorgehalt fiel das Resultat in der Regel negativ aus; nur ausnahmsweise hatten sich nach längerem Stehen kaum wägbare Spuren von Phosphormolybdat abgesetzt. Es steht dies offenbar im Zusammenhang mit der schon längst bekannten Thatsache, dass sich der Phosphorwasserstoff mit Kupfersalzlösungen nur ziemlich langsam umsetzt<sup>1)</sup>. Durch das un-  
gemein rascher wirkende Acetylen wird somit das Kupfer der Einwirkung des obendrein äusserst verdünnten Phosphorwasserstoffs so gut wie vollständig entzogen. Immerhin dürfte es sich empfehlen, das Gas für analytische Zwecke stets möglichst rein anzuwenden.

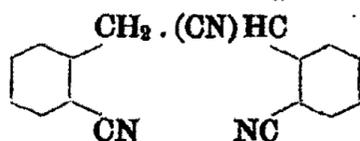
Gothenburg, im December 1897.

580. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber *o*-Dinitrocyandibenzyl.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

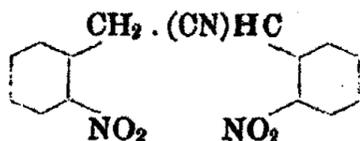
(Eingegangen am 18. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Th. Posner<sup>2)</sup> eine Reihe von Umsetzungen des Tricyandibenzyls



studirt, welches als Nebenproduct des *o*-Cyanbenzylcyanids bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Cyanbenzylchlorid sich bildet oder noch bequemer aus letzterem Dicyanid und *o*-Cyanbenzylchlorid erhalten werden kann.

Einen Körper analoger Constitution, der statt der beiden ortho-  
ständigen Cyangruppen zwei Nitrogruppen enthält, d. i. das *o*-Dinitro-  
cyandibenzyl



hat E. Bamberger<sup>3)</sup> unter den bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid entstehenden Verbindungen beobachtet.

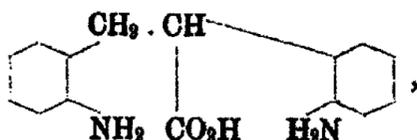
Wie man nun aus dem Tricyandibenzyl durch Verseifung der Cyangruppen etc. eine Anhydroverbindung

<sup>1)</sup> Siehe Graham-Otto-Michaelis, Anorg. Chem. 3, 901. Pogg. Ann. 14, 188; 22, 353; 24, 321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2492. <sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 2637.

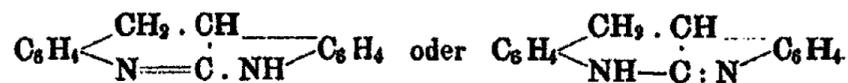


herzustellen vermag<sup>1)</sup>, bei deren Bildung alle drei aus den Cyangruppen entstandenen Complexe in Reaction getreten sind, so konnte aus dem *o*-Dinitrocyandibenzyl ein ähnliches Anhydroderivat unter Eintritt eines doppelten Ringschlusses hervorgehen; wenn man nämlich einerseits das Cyan in Carboxyl und andererseits die Nitro- in die Amido-Gruppen verwandelte, so entstand eine Verbindung



welche auf der linken Hälfte als Derivat der *o*-Amidohydrozimmtsäure, auf der rechten als Abkömmling der *o*-Amidophenyllessigsäure erscheint.

Da sich nun die *o*-Amidohydrozimmtsäure zum Hydrocarbostyryl, die *o*-Amidophenyllessigsäure zum Oxindol anhydriert, könnte im vorliegenden Falle der Austritt zweier Moleküle Wasser und die Bildung eines Körpers  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 =$



erfolgen.

Der Versuch hat ergeben, dass unter den beschriebenen Bedingungen in der That eine Anhydrisierung dieser Art zwar eintritt, doch enthält das Product weniger Wasserstoff, als ihn jene Formeln verlangen.

#### 1. Darstellung des *o*-Dinitrocyandibenzyls.

Zur bequemen Gewinnung dieses Dinitrokörpers haben wir eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt: die besten Ausbeuten erzielten wir schliesslich nach folgendem Verfahren.

10.7 g feingepulvertes Cyankalium werden in 260 ccm Methylalkohol unter Kochen am Rückflusskühler gelöst, dann mit 26 g *o*-Nitrobenzylchlorid versetzt und  $\frac{3}{4}$  Stunden lang gekocht; alsdann destillirt man den Alkohol möglichst schnell aus dem Wasserbade ab und versetzt den Kolbeninhalt mit heissem Wasser, wobei sich das Chlornatrium löst und ein braunes Oel hinterbleibt, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt (24 g); dies wird in 20 ccm Eisessig + 5 ccm Alkohol heiss gelöst. Beim Erkalten geseht die Lösung zu einem bräunlich gelben Krystallbrei, der nach dem Absaugen, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen ca. 15 g beträgt und zwar noch nicht chemisch

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Th. Posner, l. c.

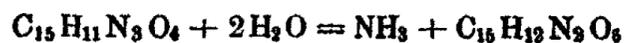
reines Dinitrocyandibenzyl (Schmp. 104—110° statt 110.5°) darstellt, aber für die folgenden Umsetzungen schon völlig geeignet ist.

## 2. Verseifung des Dinitrocyandibenzyls.

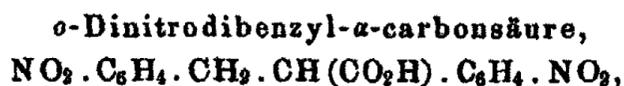
Da der Körper nach E. Bamberger gegen Salzsäure selbst bei längerem Kochen beständig ist, so haben wir zur Verseifung Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.47 benutzt, welche das Cyanid nach etwa dreistündigem Kochen umsetzt; man wendet 10 ccm Säure auf 2 g Cyanid an. Die Reaction verräth sich dadurch, dass das auf der Oberfläche schwimmende geschmolzene Cyanid im Verlaufe der genannten Zeit allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche im Wesentlichen aus der entsprechenden Säure besteht. Später erwies es sich zweckmässiger, 15 g Cyanid mit einem Gemisch von je 45 ccm Bromwasserstoffsäure ( $d = 1.47$ ) und Eisessig  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang zu kochen; die Lösung wird alsdann mit Wasser versetzt, solange noch eine Trübung erfolgt. Das dabei ausfallende zähe, braune Product erstarrt allmählich krystallinisch. Man pulverisirt es, zieht es mit lauwarmem Ammoniak aus, filtrirt die Lösung, versetzt sie mit Salzsäure und erhitzt sie sammt der Fällung so lange auf dem Wasserbade, bis die anfangs harzige Fällung krystallinisch geworden ist (= ca. 7.5 g). Aus wenig siedendem Eisessig schießt das Product in beiderseitig zugespitzten kurzen Nadeln oder rhomboëderähnlichen Krystallen an, schmilzt bei 170°, löst sich in warmem Alkohol sowie in Ammoniak, fixen und kohlen sauren Alkalien, und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

$C_{15}H_{11}N_3O_6$ . Ber. C 57.0, H 3.8, N 8.9.  
Gef. » 56.3, 56.8, » 4.2, 4.1, » 8.9.

Die Säure ist also in normaler Weise aus dem Nitril hervorgegangen:



und demnach



zu nennen.

## 3. Die Reduction der Dinitrodibenzylcarbonsäure

wurde in der Weise bewirkt, dass man 8 g Säure in Ammoniak löste und die Lösung in eine heisse Auflösung von 85 g krystallisirtem Eisenvitriol in 200 ccm Wasser, welche mit Ammoniak übersättigt worden war, unter Umrühren eingoss; dabei schlug die blaugrüne Färbung des Eisenhydroxyduls sofort in die braunrothe des Eisenhydroxyds um; nach etwa 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Ganze auf ein Druckfilter gebracht und das fast farblose

Filtrat auf dem Wasserbade völlig abgedampft. Die hinterbleibende krystallinische Kruste übergoss man mit Wasser, welches Ammoniumsulfat aufnahm und eine gelbe, spröde, fest an der Schale haftende Masse zurückliess. Letztere wurde getrocknet und in siedendem Nitrobenzol gelöst; die siedend heiss filtrirte Lösung gestaud beim Erkalten zu einem Brei feiner, gelber, flacher Nadeln, die nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet, eine schuppige hellgelbe Masse (ca. 4 g) darstellten.

Dasselbe Product — es ist eine Base — kann auch direct durch

#### 4. Reduction des *o*-Dinitrocyandibenzyls

gewonnen werden und zwar wie folgt: man erhitzt eine Mischung von 4 g Cyankörper und 50 ccm alkoholischem Ammoniak, welches mit Schwefelwasserstoff übersättigt ist, 4 Stunden lang im Einschlussrohr auf 100°. Der Rohrinhalt, ein gelber Krystallbrei in einer rothbraunen Flüssigkeit, wird filtrirt. Die Krystalle werden mit Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos abläuft, und dann mit Eisessig ausgekocht, wobei freier Schwefel ungelöst bleibt; ein Theil desselben fällt beim Erkalten der Lösung wieder aus. Durch Zusatz von Wasser fällt aus der Eisessiglösung ein gelblich-weisser, pulveriger Niederschlag (ca. 1.1 g) aus, der beim Umkrystalliren aus Nitrobenzol eine mit der vorher erwähnten identische Base ergibt.

Die neue Base löst sich nur spurenweise in heissem Benzol, Essigester und Alkohol, noch weniger in heissem Chloroform und Aether, schwer in siedendem Amylalkohol, besser in siedendem Nitrobenzol oder Anilin; aus ihrer Lösung in heissem Eisessig fällt sie nicht beim Erkalten, sondern beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Sie schmilzt bei 342—343° unter vorangehender Sinterung; auf dem Uhrglase erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich dabei unter Verbreitung eines gelben Rauches, der sich zu einem Haufwerk gelblicher irisirender Blättchen an den kälteren Theilen des Glases wieder verdichtet.

Die Analyse der Base stimmt auf die Formel  $C_{15}H_{10}N_2$ .

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 81.8, H 5.5, N 12.7.

$C_{15}H_{10}N_2$ . » » 82.6, » 4.6, » 12.8.

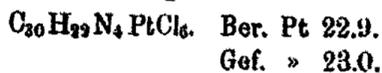
Gef. » 82.4, » 5.0, » 13.0.

Das Chlorhydrat der Base,  $C_{15}H_{10}N_2 \cdot HCl$ , wird erhalten, wenn man die schwach grünlich-gelbe Lösung der Base in verdünnter heisser Salzsäure erkalten lässt, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei langer, feiner, gelber Nadeln erstarrt; diese schmelzen bei ca. 280° unter Zerfall. Sie wurden nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure analysirt:

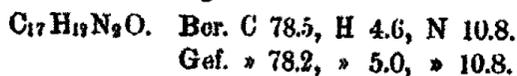
$C_{15}H_{11}N_2Cl$ . Ber. Cl 14.0. Gef. Cl 13.5.

Das Salz wird beim Uebergiessen mit Wasser unter Abscheidung des grössten Theils der Base dissociirt.

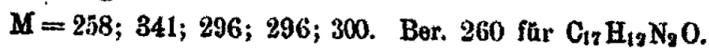
Das Chloroplatinat,  $(C_{15}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$ , fällt sofort als weisslichgelber, mikrokristallinischer Niederschlag aus, wenn man eine heisse Lösung der Base (0.3 g) in verdünnter Salzsäure mit heisser, salzsäurehaltiger, 10-procentiger Platinlösung (8 ccm) vermischt. Die Fällung wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann auf Thon später bei  $100^\circ$  getrocknet und ergab bei der Analyse



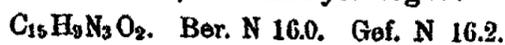
Das Acetylproduct der Base,  $C_{15}H_9N_2 \cdot COCH_3$ , scheidet sich in langen, etwas abgeflachten, schwach gelblich-weissen Nadeln vom Schmp.  $185^\circ$  aus, wenn man die Base mit Essigsäureanhydrid einige Minuten kocht und die Lösung erkalten lässt:



Der Acetylkörper löst sich leicht in (etwa 10 Theilen) Benzol, auch in Xylol, schwer in Holzgeist; da er viel leichter löslich ist, als die zugehörige Base, wurde mit ihm eine Molekulargewichtsbestimmung auf ebullioskopischem Wege in benzolischer Lösung vorgenommen. Dabei ergab sich

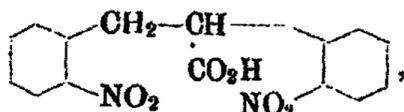


Ein Nitroderivat der Base,  $C_{15}H_9N_2 \cdot NO_2$ , scheint sich zu bilden, wenn man 1 g Base mit 10 ccm Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) übergiesst, den dabei entstandenen hellgelben Brei durch Erwärmen wieder löst und nun 2—3 Minuten lang kocht, bis die Entwicklung von Salpetrigsäure zu Ende gegangen ist. Beim Erkalten entsteht ein Brei hellgelber, mikroskopischer Nadelchen. Diese werden auf Thon getrocknet, aus viel (ca. 150 ccm) siedendem Amylalkohol und dann aus wenig Nitrobenzol umkristallisiert, wobei man lange, feine Nadeln, die häufig radial angeordnet sind, erhält. Die Substanz schmilzt noch nicht bei  $290^\circ$ ; ihre Analyse ergab:

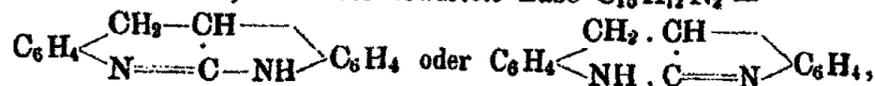


Bezüglich der Constitution der neuen Base sei Folgendes bemerkt.

Die Analysen der Base sowie ihres Acetylproductes ergaben, dass bei der Reduction der *o*-Dinitrodibenzylcarbonsäure,

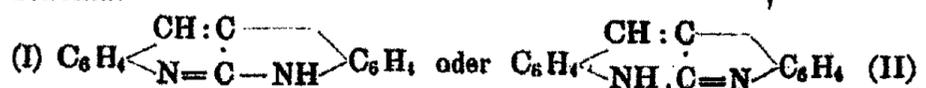


(bezw. ihres Nitrils) nicht die erwartete Base  $C_{15}H_{12}N_2 =$



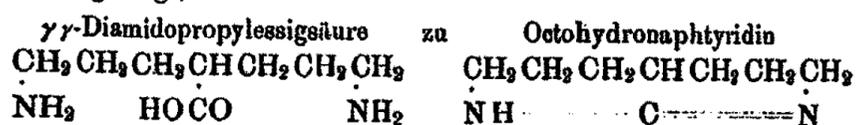
sondern eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Base entstanden ist. Es liegt nahe, diese Constitutionsformeln für die Beurtheilung des Baues

auch der wasserstoffärmeren Base heranzuziehen, sie also durch das Schema:

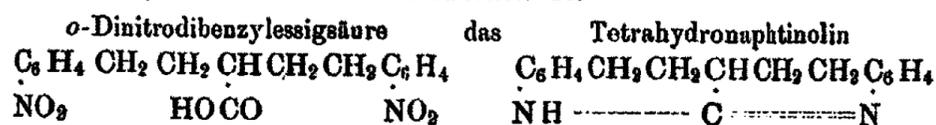


auszudrücken: die Anwesenheit einer Imidogruppe ist durch die leichte Ueberführung in ein Monacetylproduct erwiesen. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln vermögen wir vorläufig nicht zu treffen: beide bedeuten eine Combination zwischen Chinolin und Indol, die Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2$  möge daher Chinindolin genannt werden.

Es sei schliesslich darauf hingewiesen, dass zwei Verbindungen welche ebenfalls eine naphthalinartige Combination zweier stickstoffhaltiger Kerne aufweisen, vor einigen Jahren von A. Reissert<sup>1)</sup> auf ähnlichem Wege erhalten worden sind; der genannte Forscher hat nämlich gezeigt, dass sich



condensirt, und dass bei der Reduction der



entsteht.

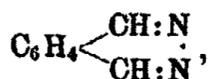
Im Hinblick auf die letzte Reaction war im vorliegenden Falle aber nicht Chinindolin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , sondern eine Base,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , zu erwarten.

### 581. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber eine Darstellungsweise der Phtalazine.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. December.)

In der Reihe der Phtalazine ist bis jetzt nur die Grunds substanz, das Phtalazin selber,



bekannt. Man gewinnt es, indem man  $\omega_2$ -Tetrachlor-*o*-xylol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHCl}_2)_2$ <sup>2)</sup>, oder  $\omega_2$ -Tetrabrom-*o*-xylol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHBr}_2)_2$ <sup>3)</sup>, entweder

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2144; 27, 2252.

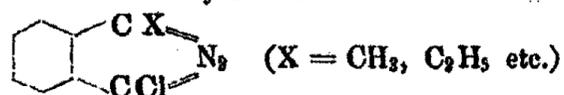
<sup>2)</sup> S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2210.

<sup>3)</sup> S. Gabriel und Franz Müller, ebenda 28, 1831.

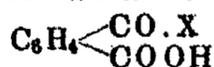
direct mit Hydrazin im Druckrohr umgesetzt, oder zweckmässiger, indem man jene Halogenverbindungen zunächst durch langdauerndes Kochen mit Wasser in *o*-Phtalaldehyd<sup>1)</sup> verwandelt und diesen mit Hydrazin in Wechselwirkung bringt.

Zur Darstellung der Homologen des Phtalazins auf analogem Wege würde man von Alkylderivaten jener Tetrahalogen-*o*-xylole ausgehen müssen, allein diese sind zur Zeit unbekannt und voraussichtlich sehr schwer zu gewinnen.

Viel bequemer erschien es, zur Bereitung von Homologen des Phtalazins ihre chlorirten Alkylderivate



zu verwenden, welche aus Keton-*o*-carbonsäuren der Formel



durch Behandlung mit Hydrazin und darauf folgende Umsetzung mit Phosphoroxchlorid erhalten werden:



Auf diesem Wege sind 1.4-Methylchlorphtalazin von S. Gabriel und A. Neumann<sup>2)</sup>, 1.4-Aethylchlorphtalazin von G. Daube<sup>3)</sup> sowie 1.4-Benzylchlorphtalazin, 1.4-Propylchlorphtalazin und 1.4-*i*-Butylchlorphtalazin von O. Bromberg<sup>4)</sup> bereitet worden.

Die mit diesen Chlorkörpern ebenso wie mit dem 4-Chlorphtalazin vorgenommenen Reduktionsversuche hatten aber bisher nicht zum gewünschten Ziel geführt, vielmehr hatte sich ergeben, dass bei der Behandlung mit Zink resp. Zinn und Salzsäure die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, indem aus dem 4-Chlorphtalazin das Dihydroisindol (*o*-Xylylenimin)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  und aus den 1.4-Alkylchlorphtalazinen die entsprechenden 1-Alkyldihydroisindole  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHX} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ) hervorgehen.

Bei der Reduction des 1.4-Methylchlorphtalazins mit Zink und Salzsäure konnte überdies noch ein Zwischenproduct, das Methylisindol  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ , welches also um zwei Wasserstoffatome ärmer ist, als das oben erwähnte Methyldihydroisindol, erhalten werden.

Ebenso wenig erfolgreich erschien eine Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, da das Methylchlorphtalazin durch diese

<sup>1)</sup> Colson und Gautier, Compt. rend. 102, 689.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 709.

<sup>3)</sup> Vgl. die demnächst erscheinende Mittheilung.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 1440.

Agentien bei 200° ebenfalls unter Ammoniakabspaltung in Methylisindol verwandelt wurde<sup>1)</sup>).

Wir haben letzteren Versuch aber wieder aufgenommen, indem wir uns von der Ueberzeugung leiten liessen, dass beim Innehalten einer niedrigeren Temperatur die Jodwasserstoffsäure lediglich reducierend, nicht auch ammoniakabspaltend auf die genannten Chlorkörper wirken würde.

Nach dieser Richtung haben wir zunächst

#### I. das 4-Chlorphtalazin

geprüft, weil wir dabei auf das bereits bekannte und daher leicht zu identificirende Phtalazin selber stossen mussten.

##### *Reduction des 4-Chlorphtalazins<sup>2)</sup>.*

4-Chlorphtalazin wurde mit der etwa 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rothem Phosphor mehrere Stunden lang gekocht; dann verdünnte man den Kolbeninhalt, filtrirte ihn vom Phosphor ab, übersättigte das Filtrat stark mit Alkali — wobei kein Ammoniakgeruch auftrat — und zog es mehrere Male mit Aether aus. Die Extracte hinterliessen beim Verdunsten eine leicht wasserlösliche, halogenfreie Base, welche alle Eigenschaften des Phtalazins zeigte.

War es hiernach erwiesen, dass man im Chlorphtalazin ohne gleichzeitige Abspaltung von Stickstoff das Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen vermag, so wandten wir uns nun dazu, die Verwendbarkeit derselben Reaction an einem Homologen des Chlorphtalazins zu erproben, und zwar wählten wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 709.

<sup>2)</sup> Das 4-Chlorphtalazin wird nach S. Gabriel und A. Neumann (diese Berichte 26, 523) aus Phtalazon  $C_6H_4 \begin{matrix} CH:N \\ CO.NH \end{matrix}$ , dieses aus Phtalaldehydsäure und Hydrazin bereitet. Bei der letzteren Reaction bildet sich wie früher (l. c. 524) angegeben worden ist, neben dem Phtalazon ein farbloses, selbst in heissem Wasser unlösliches Pulver; es lässt sich aus heissem Amylalkohol umkrystallisiren, schmilzt alsdann bei 219—220° und hat sich nach einer von Hrn. Dr. Pinkus ausgeführten Analyse als das

Anhydrid der Diphtalaldehydhydrazonsäure,



ausgewiesen:

$C_{16}H_{10}N_2O_3$ . Ber. C 69.1, H 3.6, N 10.1.  
Gef. » 68.9, » 3.9, » 10.1.

Die zugehörige Säure ist von C. Liebermann und A. Bistrzycki (ebenda 535) beschrieben worden.

## II. 1.4-Methylchlorphtalazin.

1. *Darstellung und Salze des 1.4-Methylchlorphtalazins* sind früher<sup>1)</sup> nur sehr flüchtig geschildert worden; es mögen daher einige nähere Angaben hier eine Stelle finden.

50 g 1-Methylphtalazon,  $C_8H_4 \begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{):N} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{matrix}$ , werden mit 100 ccm

Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln erhitzt. Dann giesst man die breiige Masse in etwa 800 ccm Wasser, in welchem Eisstücke schwimmen und übersättigt die entstandene klare Lösung unter Kühlung schwach mit Alkali. Den dabei ausgeschiedenen Krystallbrei saugt man ab und trocknet ihn, nach dem Auswaschen und Aufstreichen auf Thon, über Schwefelsäure. Das so bereitete Methylchlorphtalazin ist für die weiter unten geschilderten Umsetzungen hinreichend rein. Zur Darstellung der folgenden Salze wurde eine ca. 5-procentige Lösung der Base in Salzsäure angewandt.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_7ClN_2)_2H_2PtCl_6$ , fällt in orangeröthlichen, gekrümmten oder zackigen Nadeln oder Stäbchen aus und schmilzt noch nicht bei 280°. Die bei 80° getrocknete Substanz ergab:

$C_{18}H_{14}N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 25.8, gef. 24.5.

Das Goldsalz,  $(C_9H_7N_2Cl)_2HAuCl_4$ , schießt in hellgelben, flachen schief abgeschnittenen Nadeln an, die bei 149—150° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen; beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser scheint es theilweise Zersetzung zu erleiden, da zwischen den abgeschiedenen gelben Nadeln weisse Individuen sich bemerken lassen. Die Analyse des bei 80—90° getrockneten, nicht umkrystallisirten Salzes ergab:

$C_{18}H_{14}N_4AuCl_6$ . Ber. Au 28.3, gef. 28.4.

Das Pikrat,  $C_9H_7ClN_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , bildet schwerlösliche, lange, gelbe Nadeln, die bei 154° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen. Getrocknet bei 80°.

$C_{15}H_{10}N_5ClO_7$ . Ber. N 17.2, gef. 17.2.

Das Ferrocyanat,  $(C_9H_7ClN_2)_2H_4FeCy_6$ , scheidet sich in rothen sechseckigen Tafeln und gefiederten Blättchen ab und wurde bei 90° getrocknet:

$C_{24}H_{18}N_{10}Cl_2Fe$ . Ber. C 50.3, H 3.1, N 24.4,  $F_2O_3$  14.0.

Gef. » 51.5, » 3.3, » 24.1, » 13.8.

2. *Verhalten des 1.4-Methylchlorphtalazins gegen Jodwasserstoffsäure.*

Dass diese chlorirte Base durch Jodwasserstoff bei 200° unter Abgabe von Ammoniak in Methylisindol übergeht, ist bereits weiter

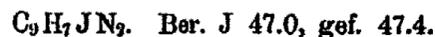
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 708.

oben erwähnt worden. Anders verläuft, wie aus Nachstehendem zu ersehen ist, die Reaction, wenn man lediglich bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt; dabei ist der Verlauf der Reaction ausserdem von der Dauer abhängig.

Wenn man nämlich 2 g Methylchlorphtalazin mit 1 g rothem Phosphor und 8 cem Jodwasserstoffsäure 1 Stunde im Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler gekocht hat, so stellt der Kolbeninhalt eine von rothem Phosphor und von einem grauen körnigen Pulver erfüllte Flüssigkeit dar. Filtrirt man es nach dem Verdünnen mit Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, ab und digerirt es nun mit Alkohol unter Zusatz von alkoholischem Ammoniak, so geht es in Lösung, während der rothe Phosphor hinterbleibt, den man abfiltrirt. Das alkoholische Filtrat wird mit kochendem Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und die dabei eventuell sich ausscheidenden Krystalle durch kochendes Wasser wieder in Lösung gebracht; beim Erkalten geseht die Lösung zu einem Brei schneeweisser, seidenglänzender Nadeln, welche bei 114--115° sich rosa färben und bei 116° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse des Körpers und eines Salzes zeigt, dass



vorliegt, welches also lediglich durch Austausch von Chlor gegen Jod hervorgegangen ist.



Die Base bildet schwerlösliche Salze; ihre Lösung in verdünnter heisser Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln, giebt mit Jodwasserstoff versetzt sofort eine Fällung des äusserst schwerlöslichen Jodhydrates, welches mit dem oben erwähnten grauen Pulver identisch ist, und liefert mit Platinchlorid ein sehr schwerlösliches Platinsalz,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{JN}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , das orangegelbe, rechtwinklig verzweigte mikroskopische Nadelchen darstellt und noch nicht bei 280° schmilzt.

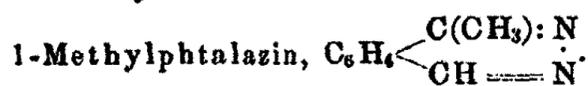


Das Methyljodphtalazin verliert, wenn man es längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor kocht, das Halogen und verwandelt sich in Methylphtalazin. Wir verfahren zur Gewinnung der letztgenannten Base wie folgt.

20 g 1.4-Methylchlorphtalazin und 10 g rother Phosphor werden mit 80 cem Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade solange gekocht, bis das zunächst entstandene graugelbe Pulver von Methyljodphtalazin-jodhydrat (s. vorher) wieder in Lösung gegangen und letztere nur noch von überschüssigem rothem Phosphor erfüllt ist; dieser Punkt

ist meistens nach 9 Stunden, zuweilen auch erst nach 15 Stunden erreicht. Alsdann lässt man den Kolbeninhalt auf 100° erkalten, vermischt ihn mit 100 ccm heissem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit siedend heiss vom Phosphor ab, worauf sie beim Erkalten zu einem Brei flacher hellgelber Nadeln ([A] ca. 16 g) erstarrt.

Diese stellen das Jodhydrat der neuen Base dar. Um sie zu isoliren, löst man das Jodhydrat in der eben hinreichenden Menge siedenden Wassers auf, fügt Kali hinzu und nimmt die sich abscheidende Oelschicht der Base mit Chloroform auf; nach dem Verdunsten des letzteren verbleibt sie als röthlich gefärbtes Oel, welches im Vacuum über Schwefelsäure zu einer radialfaserigen Masse erstarrt, die an der Luft unter Aufnahme von Feuchtigkeit zerfliesst. Für sich destillirt geht die Base zwischen 322—324° bei gewöhnlichem Druck unter partiellem Zerfall als himberrothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel über. Zur Reinigung empfiehlt es sich, sie unter stark vermindertem Druck zu destilliren: Dabei geht sie unter ca. 40 mm Druck zwischen 210—213° und unter 25 mm Druck bei 204° völlig farblos über; sie erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich am Licht und an der Luft allmählich roth und schliesslich braun färbt; sie schmilzt bei 74.5°, zerfliesst an feuchter Luft, reducirt weder Fehling'sche Lösung noch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Kali und besitzt einen nachhaltigen bitteren Geschmack. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser, ohne ihm eine Reaction zu ertheilen und wird leicht von Alkohol, Aether, Essigester, Benzol und Chloroform, mässig von heissem Ligroin, aus dem sie beim Erkalten unter vorgehender Trübung in schief abgeschnittenen Stäbchen anschießt, aufgenommen. Die Analysen stimmen auf das erwartete



$C_9H_8N_2$ . Ber. C 75.0, H 5.6, N 19.4.  
Gef. » 74.6, 75.2, 75.6, 75.2, » 5.9, 5.8, 5.9, 5.9, » 19.5.

Das Methylphtalazin bildet schön krystallisirende Salze, unter anderen die Folgenden:

Das Chlorhydrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HCl$ , schießt aus Alkohol in radialfaserigen kugeligen Krystallen an, schmilzt nach dem Trocknen auf dem Wasserbade bei 222—223° unter Bräunung.

$C_9H_8N_2Cl$ . Ber. Cl 19.7, gef. 19.6.

Das Jodhydrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HJ$ , krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, rechtwinkligen Nadeln und Tafeln von schwachgelblicher Farbe, die sich gegen 287° unter Bräunung zersetzen. Sie wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_9H_8N_2J$ . Ber. J 46.7, gef. 46.8.

Das Nitrat,  $C_9H_8N_2 \cdot HN O_3$ , scheidet sich in langen feinen Nadeln aus, wenn man 0.4 g Base in ca. 5 ccm Wasser mit 1 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 versetzt. Das Salz zersetzt sich gegen  $159^\circ$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet.

$C_9H_8N_3O_3$ . Ber. N 20.3, gef. 20.3.

Das Pikrat,  $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , fällt beim Erkalten der verdünnten heissen Lösung der Componenten in citronengelben zarten Nadelchen aus, die sich beim Stehen mit der Mutterlauge in kleine spitze Rhomben verwandeln und bei  $205^\circ$  unter Bräunung schmelzen. Getrocknet bei  $100^\circ$ .

$C_{15}H_{11}N_5O_7$ . Ber. N 18.8, gef. 18.7.

Das Chromat,  $(C_9H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$ , schießt aus heissem Wasser in orangeröthen flachen Nadeln oder derben Prismen an, zersetzt sich gegen  $170^\circ$  und ergab nach dem Trocknen bei  $100^\circ$

30.0, ber. 30.1 pCt.  $Cr_2O_3$  für  $C_{18}H_{16}N_4Cr_2O_7$ .

Das Platinsalz,  $(C_9H_8N_2)_2H_2PtCl_6$ , bildet sehr schwerlösliche, hellgelbe, verwachsene Nadeln, die sich oberhalb  $240^\circ$  stark bräunen. Bei  $100^\circ$  getrocknet.

$C_{18}H_{16}N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 27.8, gef. 27.9.

Das Goldsalz,  $C_9H_8N_2 \cdot H Au Cl_4$ , erscheint aus verdünnter Lösung zunächst als Emulsion, die sich sehr bald zu citronengelben, gezahnten, salmiakähnlichen Krystallen verdichtet; es schmilzt nach vorangegangener Sinterung bei  $175^\circ$  unter Aufschäumen. Zur Analyse wurde es bei  $100^\circ$  getrocknet.

$C_9H_8N_2AuCl_4$ . Ber. Au 40.7, gef. 40.8.

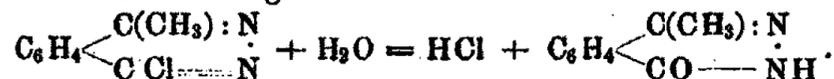
Das Ferrocyanat,  $(C_9H_8N_2)_2H_4FeCy_6$ , schießt in schwerlöslichen, rothorangefarbenen, rhombischen Blättchen an, die noch nicht bei  $290^\circ$  schmelzen. Nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  hinterliess es beim Verglühen

15.9, ber. 15.9 pCt.  $F_2O_3$  für  $C_{24}H_{20}N_{10}Fe$ .

Bei der oben beschriebenen Reduction des Methylchlorphtalazins treten ausser dem Methylphtalazin noch andere Producte auf, die sich wie folgt nachweisen lassen.

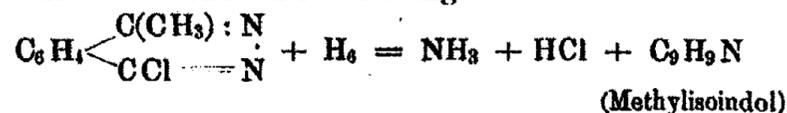
Man dampft die von dem rohen Methylphtalazinjodhydrat (A) entfallene Mutterlauge im Vacuum ein, wobei man als Destillat fast die gesammte Menge der Jodwasserstoffsäure wieder gewinnt, die nach dem Einengen bis zum Siedepunkt  $127^\circ$  zu neuen Reductionen dienen kann. Im Destillirgefäss bleibt eine von Syrup durchsetzte Krystallmasse zurück, die man in heissem Wasser löst; beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Krystallbrei (B) aus, den man durch Absaugen von der Mutterlauge (C) befreit. Aus (B) konnte durch heisses Wasser noch eine gewisse Menge Methylphtalazinjodhydrat ausgezogen werden, während ein krystallinischer Rückstand hinterblieb,

der sich als 1-Methylphtalazon erwies; letzterer hat sich offenbar aus dem Methylchlorphtalazin durch die Wirkung des Wassers während der Reduction zurück gebildet:



Die Menge betrug etwa 2.5 g aus 40 g Methylchlorphtalazin. —

Aus der Mutterlauge (C) schied sich, nachdem man sie gehörig eingeeengt hatte, auf Zusatz von Chlorzink ein Krystallbrei ab, den man auf Thon absog. Die Lösung dieser Krystalle schmeckte bitter und schied auf Zusatz von Alkali eine ölige Base aus; als nun die alkalische Flüssigkeit gekocht wurde, machte sich der höchst charakteristische Geruch des Methylisindols bemerklich, welches auch an der Fähigkeit, einen Fichtenspahn zu röthen, erkannt wurde. Somit ist ein Theil des Methylchlorphtalazins durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure im Sinne der Gleichung



zerlegt worden.

Thatsächlich war denn auch das zweite Spaltungsproduct, Ammoniak, in der Mutterlauge nachzuweisen.

### 3. Reduction des Methylphtalazins.

#### a) Zink und Salzsäure.

Da das Phtalazin selber durch Reduction mit Zink und Salzsäure nach der Gleichung



gespalten wird<sup>1)</sup>, so durfte man aus dem Methylphtalazin ein homologes Diamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , erwarten.

Wir brachten deshalb eine Lösung von 1 g Methylphtalazin in 10 ccm starker Salzsäure mit Zink unter Kühlung zusammen und liessen das Ganze über Nacht stehen. Als nun die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und dann mit Aether extrahirt wurde, nahm letzterer eine Base auf, welche sich durch ihr Verhalten als Methylisindol zu erkennen gab: somit wird das Methylphtalazin im Gegensatz zur nicht methylylirten Base unter den angegebenen Bedingungen nicht lediglich reducirt, sondern unter Ammoniakabgabe zugleich gespalten.

#### b) Natriumamalgam

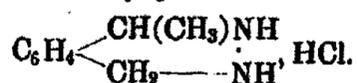
wirkt dagegen, wie die folgenden Versuche zeigen, auf Methylphtalazin durchaus analog wie auf Phtalazin<sup>2)</sup> ein.

<sup>1)</sup> S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2212.

<sup>2)</sup> L. c. 2212.

2 g (rohes) Methylphtalazinjodhydrat in 50 ccm Wasser und 10 ccm  $n$ -Kali werden allmählich mit 60 g 2 $\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam versetzt und etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang durchgeschüttelt. Dann fügt man starke Kalilauge hinzu und zieht das sich ausscheidende Oel mit Benzol aus; der abgehobenen Benzolschicht entzieht man die Base mit verdünnter Salzsäure und dampft diese auf dem Wasserbade ein, wobei eine Krystallkruste (1.2 g) hinterbleibt, die man in 5 ccm heissem Alkohol löst. Beim Erkalten der Lösung schiessen farblose, rhombische Täfelchen an, die sich leicht in Wasser lösen und Fehling'sche Lösung sowie aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd reduciren. Sie bräunen sich bei ca. 185°, schmelzen bei 190° und sind das erwartete

Tetrahydromethylphtalazinchlorhydrat,



$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 58.5, H 7.1, Cl 19.2.  
Gef. » 57.8, 58.3, » 7.4, 7.3, » 19.4.

Aus der Lösung des Salzes scheidet sich mit Kali die freie Base in farblosen feinen Tröpfchen ab; sie destillirt langsam mit Wasserdampf und verbreitet dabei einen an Terpentin erinnernden Geruch; das Destillat, also die Lösung der Base, reagirt alkalisch.

Fügt man zu einer Lösung von 0.25 g Chlorhydrat in 10 ccm heissem Wasser 15 ccm  $\frac{1}{10}$   $n$ -Natriumpikrat, so entsteht eine Emulsion, die beim Reiben zu feinen, schief abgeschnittenen Stäbchen resp. derben Spiessen vom Schmp. 146° (unter Schäumen) erstarrt. Dies Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , ergab bei der Analyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$ . Ber. N 18.6. Gef. N 18.7.

Dibenzoyltetrahydromethylphtalazin,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{CO C}_6\text{H}_5)_2$ , wird in der üblichen Weise mittelst Natronlauge und Benzoylchlorids erhalten; es krystallisirt aus heissem Alkohol in schief abgeschnittenen Nadeln, die häufig zu Drusen vereinigt sind und bei 185° schmelzen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 77.5, H 5.6.  
Gef. » 77.1, » 6.0.

Auch in seinem Verhalten gegen Salpetersäure zeigt das Tetrahydromethylphtalazin die grösste Aehnlichkeit mit der nicht methylylirten Base<sup>1)</sup>: es entsteht, wenn man eine gekühlte Lösung des Chlorhydrates und Natriumnitrit mit Salzsäure ansäuert, eine gelbliche Emulsion, die sich in ein krystallinisches Gerinnsel verwandelt: letzteres geht sehr bald unter Gasentwicklung in ein braunes Oel über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2215.

Tetrahydromethylphthalazin entsteht ferner, wenn man in einer alkoholischen Lösung des Methylphthalazinjodhydrats metallisches Natrium einwirft.

#### 4) Methylphthalazin und Jodmethyl.

Die beiden Körper wirken unter starker Erwärmung auf einander ein; es empfiehlt sich daher, die Base zuvor in dem gleichen Gewicht Holzgeist zu lösen, dann erst überschüssiges Jodmethyl zuzusetzen und das Gemisch in kaltes Wasser zu stellen. Nach 1—2 Stunden ist die klare Lösung zu einem Brei von citronengelben spitzrhombischen Krystallen erstarrt, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Holzgeist, nicht in Essigester, Benzol und Aether lösen, sich aus der holzgeistigen Lösung durch Aether abscheiden lassen und bei 142—143° unter Bräunung schmelzen. Die wässrige Lösung der gelben Substanz ist farblos. Ihre Analyse stimmt auf

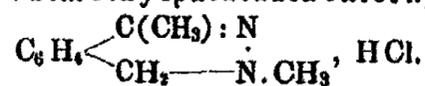
Methylphthalazinjodmethylat,  $C_9H_8N_2 \cdot CH_3J$ .

$C_{10}H_{11}N_2J$ . J 44.4. Gef. J 44.6.

Zerfall des Jodmethylats durch Kali. Zu einer wässrigen Lösung des Jodmethylats (10 g) fügt man 40 ccm *n*-Kali und leitet durch die entstandene gelbe Emulsion Wasserdampf; dabei gehen zu Anfang reichlich gelbe Oeltropfen, dann ein klares gelbes Destillat über. Man unterbricht die Destillation, wenn das übergelassene Wasser farblos erscheint. Von dem Inhalt (J) des Destillationsgefäßes — einer klaren, geringe Menge Harz enthaltenden Flüssigkeit — wird weiter unten die Rede sein.

Die gesammten von Oeltropfen erfüllten sowie die klaren Destillate werden mit festem Kali versetzt, wodurch sich weitere Mengen Oel abscheiden, das man nunmehr mit Aether auszieht. Die gelbe Aetherschicht wird abgehoben und einige Zeit mit festem Kali getrocknet. Dann leitet man durch die in einem Kolben befindliche Aetherlösung trockenes Salzsäuregas, wobei die gelbe Farbe verschwindet und ein anfangs pulveriges Chlorhydrat ausfällt, das sich aber bald als zähe Schmiere an die Gefäßwand setzt, während der Aether völlig klar wird. Man giesst ihn nun ab und löst die im Kolben verbliebene Schmiere in einigen Cubikcentimetern warmem Alkohol, fügt darauf warmen Aether bis zur eben noch verschwindenden Trübung hinzu, worauf die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei geseht. Letzterer bildet flache Nadeln oder kochsalzähnliche Individuen (1.2 g), löst sich äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, schmilzt gegen 245° zu einer braunen Flüssigkeit und besteht aus

## Dihydrodimethylphtalazinchlorhydrat,



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 61.1, H 8.6, N 14.8, Cl 18.1.  
Gef. » 62.7, 60.5, » 7.0, 6.7, » 14.1, » 18.0.

Das zugehörige Pikrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , fällt in citronengelben Nadelchen aus, die sich bei  $120^\circ$  unter heftigem Aufschäumen zersetzen, aber auch schon durch mehrstündiges Verweilen bei  $100^\circ$  sich schwärzen und daher für die Analyse nur bei  $50^\circ$  getrocknet wurden:

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_7$ . Ber. C 49.4, H 3.9, N 18.0.  
Gef. » 49.7, » 4.4, » 17.7.

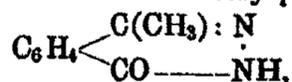
Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , bildet orangegelbe Krystallkörner und zersetzt sich bei ca.  $230^\circ$ . Bei  $100^\circ$  getrocknet:

$\text{C}_{70}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 26.6, gef. Pt 26.4.

Ein zweites Product, welches neben der eben beschriebenen Dihydrobase bei der Einwirkung von Kali auf Methylphtalazinjodmethylat entsteht, lässt sich aus dem bei der Destillation mit Dampf verbliebenen Kolbenrückstand (J) wie folgt gewinnen. Man dampft die Flüssigkeit sammt den darin befindlichen geringen Harzmengen auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt den verbliebenen Rückstand mit kaltem Wasser auf, filtrirt von etwas Harz ab und fügt zu dem Filtrat starke Kalilauge, wobei sich Oeltröpfchen abscheiden, die sehr bald zu Krystallkörnern erstarren. Diese saugt man auf Thon ab und krystallisirt sie aus Alkohol um; der Körper bildet derbe kurze Prismen vom Schmp.  $109-110^\circ$ , sublimirt bei höherer Temperatur und besitzt die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 69.0, H 5.7, N 16.1.  
Gef. » 69.5, 69.1, » 5.9, 6.4, » 16.2.

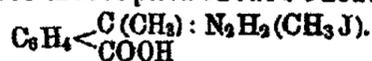
Da der Körper mit einem aus 1-Methylphtalazon,



durch Behandlung mit Kali und Jodmethyl erhältlichen Product<sup>1)</sup> im

<sup>1)</sup> Bei der Methylierung des 1-Methylphtalazons tritt ähnlich wie bei seiner Aethylierung (diese Ber. 26, 706) und bei der Methylierung des Phtalazons (ebend. 707) als Kaliumsalz eine jodhaltige Säure auf und zwar im vorliegenden Falle das

Jodmethylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons,



$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{JO}_2$ . Ber. C 37.5, H 4.1, J 39.7.  
Gef. » 37.7, » 4.3, » 40.0.

Die Säure schießt aus warmem Wasser in Krystallen an und schmilzt bei  $201^\circ$  unter Schäumen.

Schmelzpunkt und Aussehen völlig übereinstimmt, so dürfte er als

1,3-Dimethylphtalazon,  $C_8H_4 \begin{matrix} C(CH_3):N \\ CO-N \cdot CH_3 \end{matrix}$ , aufzufassen sein.

Die gleichzeitige Bildung von Dihydrodimethylphtalazin,  $C_{10}H_{12}N_2$ , und Dimethylphtalazon,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , bei der Zerlegung des Methylphtalazinjodmethyلاتes mit Kali, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$2 C_9H_8N_2 \cdot CH_3J + 2 KOH = 2 KJ + H_2O + C_{10}H_{12}N_2 + C_{10}H_{10}N_2O$ , stellt sich also der von S. Gabriel und F. Müller<sup>1)</sup> beobachteten Zerlegung des Phtalazinjodmethyلاتes und dem bereits früher von W. Roser<sup>2)</sup> gefundenen Zerfall gewisser Chinolinderivate an die Seite. —

Aus der Constitution des erhaltenen Dimethylphtalazons lässt sich schliessen, dass das angewandte Methylphtalazinjodmethylat die Constitution



besitzt, und dass weiterhin für das Dihydrodimethylphtalazin die bereits oben angeführte Formel



zutrifft.

Während durch Eintritt von Methyl in den heterocyclischen Ring des Chinolins drei Isomere, nämlich das  $\gamma$ -Methylchinolin (Lepidin), das  $\beta$ -Methylchinolin und das  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) entstehen, kann ein Methylphtalazin, welches das Methyl im symmetrisch gebauten Diazinring enthält, nur in einer Form existiren.

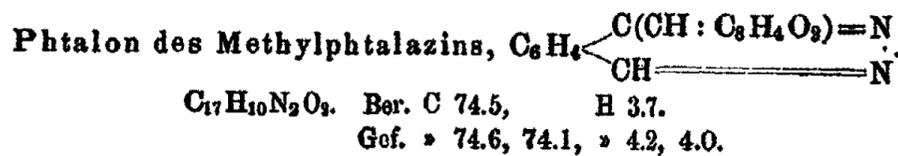
Bekanntlich ist nun das Chinaldin vor seinen Isomeren durch die grosse Reactionsfähigkeit seiner Methylgruppe ausgezeichnet, welche sich darin zeigt, dass es mit Aldehyden und mit Phtalsäureanhydrid Condensationsproducte liefert. Wir haben deshalb ähnliche Versuche mit dem vorliegenden Methylphtalazin angestellt und dabei gefunden, dass es sich dem Chinaldin ähnlich verhält.

##### 5. Methylphtalazin und Phtalsäureanhydrid

wurden im Gewichtsverhältniss 1 : 2 zusammengebracht und in einer Kohlensäureatmosphäre etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden auf 200—210° erhitzt. Dabei perlt die Schmelze unter Entwicklung von Wasserdampf auf und nimmt eine dunkelrothgelbe Farbe an. Die beim Erkalten zu einem

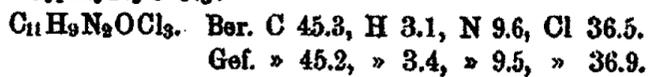
<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1894. <sup>2)</sup> Ebend. 28, 59; Ann. d. Chem. 282, 368.

Glase erstarrte Masse wird zerrieben und mit Alkohol ausgekocht, welcher ein gelbes Pulver zurücklässt. Dies scheidet sich aus siedendem Eisessig, in dem es schwer löslich ist, als gelbes Krystallpulver aus, das aus kleinen spitzen Nadelchen besteht. Die Substanz schmilzt bei 260° und besteht aus dem



#### 6. Methylphtalazin und Chloral

wirken, wenn man sie zu gleichen Gewichtstheilen gemischt im Wasserbade erhitzt, so heftig auf einander ein, dass die Temperatur der Mischung weit über 100° steigt. Es empfiehlt sich daher, einen Ueberschuss von Chloral und zwar etwa 8 g auf 2 g Methylphtalazin anzuwenden und das Gemenge in ein auf 55–60° erhitztes Wasserbad zu tauchen; schüttelt man während des Erwärmens tüchtig um, so entsteht meist nur vorübergehend eine klare, anfangs gelbe, später orangerothe und schliesslich olivengrüne Schmelze, die sehr bald zu einer röthlichen, harten Masse erstarrt. Nach 2-stündiger Erhitzung auf 60° löst man sie in siedendem Alkohol auf; beim Erkalten desselben erstarrt die rothgelbe, grüngelb fluorescirende Lösung zu einem Krystallbrei (2 g), den man absaugt; nach nochmaligem Umkrystallisiren bildet das Product schneeweisse flache Prismen, welche bei 180° unter Schwärzung und heftigem Aufschäumen schmelzen. Sie haben die Formel  $C_{11}H_9N_2OCl_3$ :



Der Körper hat sich also nach der Gleichung



gebildet und konnte in Hinblick auf die beim Chinaldin gemachten Beobachtungen als

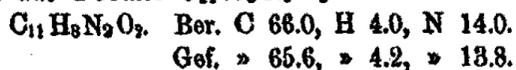


aufgefasst werden.

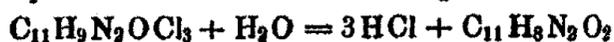
Auch in seinem Verhalten gegen Alkali stellt sich, wie das Folgende zeigt, der neue Körper dem aus Chinaldin erhältlichen Trichloroxypropylchinolin,  $C_6H_4 : C_3H_5N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ , an die Seite.

Man übergiesst 0.87 g Trichloroxypropylphtalazin mit 7.5 ccm 1.85-fach normalem, methylalkoholischem Kali: dabei entsteht zunächst eine klare Lösung, die aber in wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei geseht: letzterer scheint aus einer durch Wasser

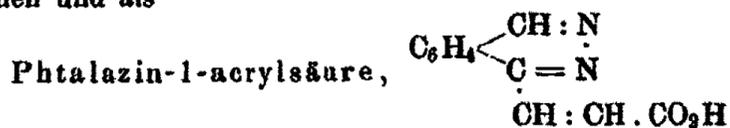
zersetzbaren Verbindung des Chlorkörpers mit Alkali zu bestehen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gehen die Krystalle wieder in Lösung, die sich aber sehr bald unter Abscheidung von Kochsalz trübt. Nach 5 Minuten langem Kochen wird die grünlichgelbe Flüssigkeit mit Wasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert, worauf ein bräunliches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver (0.25 g) ausfällt. Die Substanz löst sich in Salzsäure sowie in Alkalien und Ammoniak, sehr schwer in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Amylalkohol sowie in heissem Eisessig, aus dem sie in meisselförmigen Nadeln wieder anschießt. Sie schmilzt bei 200° unter Aufschäumen. Die Analyse der bei 90° getrockneten Substanz führte zur Formel  $C_{11}H_9N_2O_2$ :



Der Körper ist also nach der Gleichung



entstanden und als



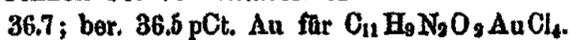
zu bezeichnen.

Eine Lösung der neuen Säure in heisser 7-procentiger Salzsäure scheidet beim Reiben das Chlorhydrat,  $C_{11}H_9N_2O_2 \cdot HCl$ , in rhombischen Blättchen oder rhomboëderähnlichen Gebilden von blättriger Structur ab, ist — wohl in Folge geringer Zersetzung — bräunlich gefärbt und zeigte nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure und dann bei 90° einen Chlorgehalt von



Das Salz zersetzt sich bei 218°; es löst sich nach dem Trocknen völlig erst auf Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser wieder auf, wird also durch Wasser dissociirt.

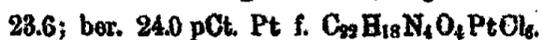
Das Goldsalz der Säure,  $C_{11}H_9N_2O_2 \cdot HAuCl_4$ , fällt in feinen, zu Kugeln vereinigten, gelben Nadeln aus; es zersetzt sich gegen 166°; nach dem Trocknen bei 70° enthielt es



Das Pikrat der Säure,  $C_{11}H_9N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , ist ein schwer lösliches, krystallinisch-körniges Salz, welches bei 157—158° unter Zersetzung schmilzt. Es wurde zur Analyse bei 80° getrocknet.

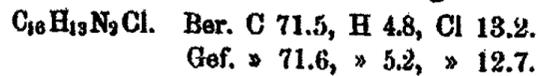


Das Chloroplatinat,  $(C_{11}H_9N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ , scheidet sich allmählich in orangeröthlichen Krystallkörnern aus, welche noch nicht bei 270° schmelzen. Bei 100° getrocknet, ergab es bei der Analyse



7. *Methylphtalazin und Benzaldehyd.*

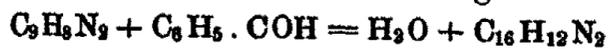
Man erhitzt ein Gemisch von je 5 g der beiden Körper 4 — 5 Stunden lang im Wasserbade, bläst alsdann den unveränderten Aldehyd mit Wasserdampf ab und löst das zurückgebliebene rothgelbe Harz in etwa 25 ccm heisser, verdünnter Salzsäure auf. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer gelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallmasse, die man absaugt und nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die citronengelben, rhombischen Krystalle schmelzen bei 220—221° und stellen ein Chlorhydrat,  $C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl$ , dar; es wurde erst im Vacuum, dann bei 90° getrocknet.



Das Salz löst sich auf Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser klar auf; die Lösung giebt, mit Ammoniak versetzt, eine gelbe Emulsion, die sich zu einem allmählich krystallinisch erstarrenden Harz verdichtet. Letzteres löst sich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton, spurenweise in heissem Ligroin; seine Lösung in heissem Chloroform wurde mit heissem Ligroin bis zur Trübung versetzt, worauf sich allmählich hellgelbe, zu Drusen vereinigte Prismen abschieden, die bei 115° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmolzen. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stimmte auf die erwartete Formel  $C_{16}H_{12}N_2$ :



Die Base  $C_{16}H_{12}N_2$  ist nach der Gleichung



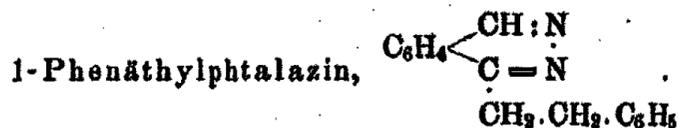
entstanden, demnach



zu nennen.

An die ungesättigte Seitenkette der Base lagert sich leicht Wasserstoff an. Zu dem Ende kocht man 5 g Cinnamerylphthalazin, 2.5 g rothen Phosphor und 40 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 2 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler. Im Verlauf dieser Zeit ist der anfangs entstandene Krystallbrei völlig in Lösung gegangen, doch erstarrt sie wieder beim Erkalten. Man fügt nun 50 ccm heisses Wasser hinzu, kocht das Ganze auf und filtrirt heiss vom Phosphor ab, worauf sich das Filtrat beim Erkalten mit schwachgelblichen Blättchen erfüllt. Dies Jodhydrat giebt beim Erwärmen mit Kali eine farblose Emulsion, die man mit Aether auszieht; beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein Oel, das schnell krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Essigester schön ausgebildete,

anscheinend quadratische Tafeln vom Schmp. 112.5—113.5° giebt. Die neue Base ist der Analyse zufolge, welche mit der bei 75° getrockneten Substanz vorgenommenen wurde, das erwartete



$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. C 82.1, H 6.0, N 12.0.  
Gef. » 82.2, » 6.3, » 12.0.

Das vorher erwähnte Jodhydrat der Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$  bildet schwachgelbliche, irisirende, rechtwinklige Blättchen und schmilzt zwischen 212—220°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. J 35.1. Gef. J 35.4.

Das Nitrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , schießt aus verdünnter Salpetersäure in Blättchen an, zersetzt sich bei 135—136° und lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure, dann bei 60—70°:

14.7; ber. 14.1 pCt. N für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

### 532. Edmund O. v. Lippmann: Ueber einige seltenere Aschenbestandtheile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen.

(Eingegangen am 15. December.)

Anlässlich wiederholter Versuche, die Schlempekohle einer Melassen-Entzuckerungs-Fabrik in kleinerem Maassstabe zu raffiniren, wurden vor einer Reihe von Jahren Schlammrückstände eigenthümlicher Beschaffenheit erhalten, deren nähere Untersuchung die Gegenwart einiger seltenerer Elemente ergab.

Zunächst war in nicht unbedeutender Menge (0.03 des trocknen Rückstandes) Lithium vorhanden, das bekanntlich in vielen Pflanzen spurenweise auftritt, und schon von Bunsen und Kirchhoff (Ann. d. Chem. 118, 353) in manchen Pflanzenaschen und Pottaschen, sowie im Pfälzer Tabak und in den Mutterlaugen der Weinsäurefabriken nachgewiesen wurde; offenbar wird es von den Gewächsen aus den Böden aufgenommen, deren manche nach Truchot (Compt. rend. 78, 1022) ziemlich reich daran sind. Truchot gab auch bereits an, dass die Asche von Tabak bis 0.44 pCt. Lithium enthalte und die von Raps und Rüben 0.01 pCt., während Focke (s. Ladenburg's Wörterbuch VI, 511) und Grandeau (Ann. chim. III, 67, 216) behaupteten, dass in Zuckerrüben Lithium niemals vorkomme. Offenbar ist diese Ansicht nicht den Thatsachen entsprechend und in ihrer Allgemeinheit zu weit gehend, denn aus dem erwähnten Schlamm-

rückstände konnte Lithium in Gestalt seines charakteristischen Carbonates rein dargestellt werden; das Carbonat ergab beim Auflösen in Salzsäure das Chlorid, das durch seine Löslichkeit in Alkohol und Alkoholäther leicht kenntlich ist.

In einem anderen Theile der Rückstände war Titan enthalten (etwa 0.12 pCt. der Trockensubstanz), doch gelang es nicht festzustellen, in welcher ursprünglichen Form. Wie bekannt, ist auch das Titan in den Bodenarten sehr verbreitet und wird von vielen Pflanzen assimiliert; so z. B. fand Wait in den Aschen von Eichenholz, Äpfeln und Birnen 0.31 pCt. bzw. 0.11 und 0.21 pCt. desselben vor (Chem. Centralbl. 1896, 1106).

Endlich konnte in einem ferneren Theile des Schlammrückstandes noch Mangan (0.243 pCt. der Trockensubstanz) nachgewiesen werden; Dubrunfaut beobachtete zuerst dessen Vorkommen in Rübenaschen und seither hat man es auch in anderen Pflanzen aufgefunden, z. B. in den Kartoffeln (Balland, Compt. rend. 125, 429) und in den Nucleinen gewisser Holzgewebe (0.4 pCt. nach Guerin, Compt. rend. 125, 311), ja Bertrand und Villiers betrachten es sogar als regelmässiges und unentbehrliches Element der pflanzlichen Enzyme, namentlich der Oxydasen (Compt. rend. 124, 1032, 1349 und 1355).

Zu den Substanzen, welche die Rübe, ebenso wie die oben angeführten, dem Boden zu entnehmen vermag, gehört auch das Strontium, von dessen Verbindungen bereits Haselhoff und Weiske zeigten, dass sie den Kalkgehalt der Pflanzenaschen theilweise zu ersetzen vermögen (Chem. Centralbl. 1894, 53; Z. f. Biologie 81, 421)<sup>1)</sup>. Rüben, die absichtlich mit strontianhaltigem Kalkschlamme gedüngt wurden, enthielten in 1000 Theilen 0.206 Theile Strontian, während der Kalkgehalt in der Regel 0.4—0.5 Theile zu betragen pflegt. Das Heu von Rothklee, der auf den Abhängen eines aus verwitterten Strontianrückständen bestehenden Schutthaufens gewachsen war, enthielt in 1000 Theilen sogar 13.2 Theile Strontian, während man als normalen Kalkgehalt 20—24 Theile angegeben findet. Der frische Rothklee sowohl als auch das Heu wurden von Thieren, besonders von Ziegen, massenhaft und stets ohne jeden Schaden gefressen.

Andauernde Berührung mit den sonst ungiftigen und physiologisch so gut wie unwirksamen Strontiumsalzen führt übrigens bei manchen Individuen zu unangenehmen Folgen; ich habe zweimal Gelegenheit gehabt wahrzunehmen, wie sonst gesunde Arbeiter (einmal ein einzelner Mann und einmal Vater und Sohn), die bereits in einer Soda-

<sup>1)</sup> Siehe auch die Analysen tropischer Eichen- und Castanopsis-Arten von Trimble (Chemiker-Ztg. 21, Ref. 157).

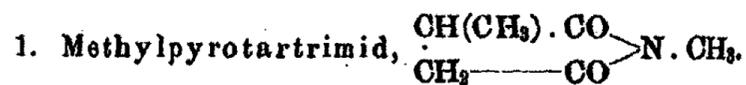
fabrik und an Kalköfen anstandslos Beschäftigung genommen hatten, nach kurzem Aufenthalte im Strontian-Salzhaase oder in den Laugenstationen von heftigen, furchtbar juckenden Eccemen befallen wurden, die alsbald verschwanden, wenn sie andere Arbeit erhielten und wiederkehrten, sobald sie die frühere abermals versuchten. Nach den Ausführungen Woda's (Chem. Centralbl. 1895, II, 453) ist die Neigung zu Eccemen als eine wesentlich constitutionelle anzusehen und hängt keineswegs immer mit einer ausgesprochenen Schädlichkeit oder Giftigkeit der verursachenden Substanz zusammen.

533. M. Kling: Ueber einige alkylierte Imide der Pyroweinsäure sowie über einige Condensationen von Alkyl-Tartrimiden mit Säurechloriden.

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

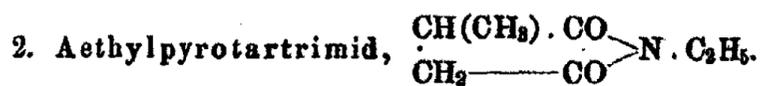
(Eingegangen am 13. December.)

I. Die Darstellung der alkylierten Imide der Pyroweinsäure geschah in der bekannten Weise durch Destillation der sauren Alkylaminsalze.



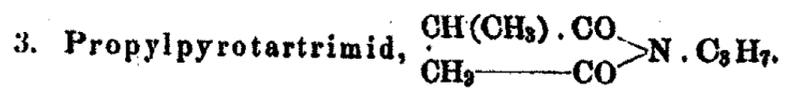
Das saure pyroweinsaure Methylamin, welches eine dicke, syrupähnliche Masse bildet, wurde destillirt, wobei bei 223° das reine Methylpyrotartrimid überging. Es ist eine vollkommen farblose, in Alkohol leicht, in Wasser schwerer lösliche Flüssigkeit, die selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ . Ber. C 56.69, H 7.09, N 11.02.  
Gef. » 56.49, » 7.06, » 10.88.



Das saure pyroweinsaure Aethylamin wurde ebenfalls destillirt, und das erwartete Imid, welches eine farblose, in Alkohol leicht, in Wasser schwerer lösliche Flüssigkeit darstellt, ging glatt bei 222—223° über.

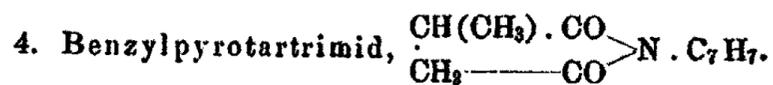
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Ber. C 59.57, H 7.80, N 9.93.  
Gef. » 59.39, » 7.88, » 10.26.



Das saure pyroweinsäure Propylamin ergab bei der Destillation das Propylpyrotartrimid, welches bei 233—234° siedet und eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie die vorigen darstellt.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . Ber. C 61.94, H 8.89, N 9.03.

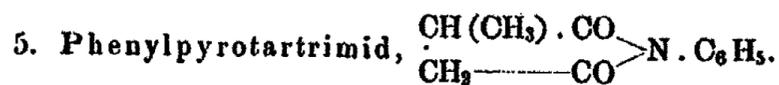
Gef. » 61.86, » 8.79, » 9.34.



Dasselbe wurde in der vorher beschriebenen Weise aus dem sauren Salze erhalten. Es stellt eine ölige, bei 315° siedende, gelbliche Flüssigkeit dar.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ . Ber. C 70.94, H 6.41, N 6.90.

Gef. » 70.64, » 6.72, » 7.20.



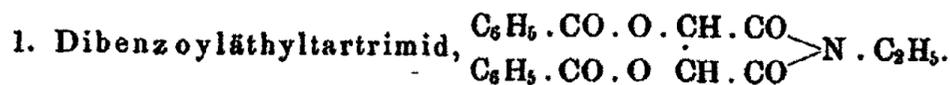
Das saure Salz, welches eine gallertähnliche Consistenz besitzt, wurde destillirt, wobei das Imid langsam zwischen 250—300° überging. Die letzte Fraction, welche gelb und zähflüssig war, erstarrte bald zu einer festen Masse, die sich in heissem Alkohol löste. Nach ca. 24 Stunden fiel ein rein weisser Körper in kleinen, unscheinbaren, körnigen Kryställchen aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107° schmolz und das reine Imid darstellte.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 70.09, » 6.10, » 7.69.

Zu erwähnen ist noch, dass bei der Darstellung dieser Imide ein Ueberschuss von Alkylamin nöthig ist, weil sonst geringe Mengen von Pyroweinsäure das Destillat stets verunreinigen.

II. Die Alkyl-Tartrimide lassen schon bei 100° durch Säurechloride die Wasserstoff-Atome ihrer Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzen, wobei auf ein Molekül Alkyl-Tartrimid zwei Moleküle Säurechlorid einer einbasischen resp. ein Molekül einer zweibasischen Säure kommen.

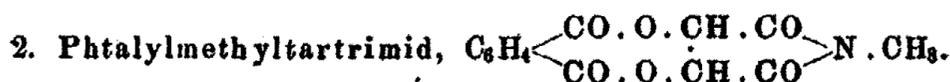


Das Dibenzoylmethyltartrimid wurde von Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellt und dabei der Fall einer Stereoisomerie wahrscheinlich beobachtet.

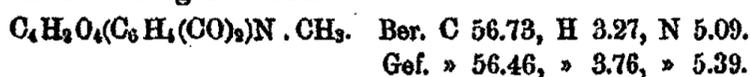
Das Aethyltartrimid wurde in derselben Weise, wie es Ladenburg<sup>1)</sup> beim Methyltartrimid gemacht hatte, mit Benzoylchlorid ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2715.

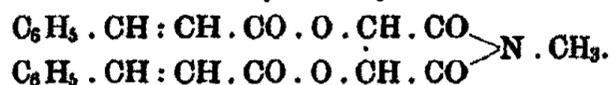
setzt und in ein Dibenzoyläthyltartrimid übergeführt. Dasselbe stellt einen in Nadeln krystallisirenden Körper dar, der aus Alkohol leicht umzukrystallisiren ist. Er schmilzt bei 159—160°. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Methylimid gelang es nicht, eine andere Form zu erhalten.



Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Methyl-Tartrimid mit Phthalylchlorid im offenen Rohre im siedenden Wasserbade. Nach Beendigung der heftigen Reaction sind die Wände des Rohres mit einer paraffinähnlichen Substanz bekleidet, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich dagegen in Aceton und Essigsäureäthylester ist. Aus der Lösung in Aceton konnte das Imid durch Aether als flockiger Niederschlag gefällt werden. Derselbe beginnt bei 180° unter Schaumbildung zu schmelzen.

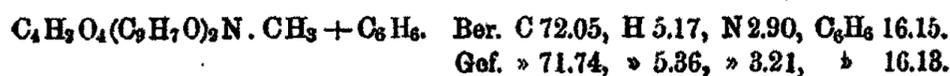


### 3. Dicinnamylmethyltartrimid,



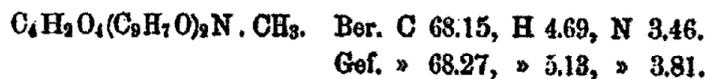
Ein Molekül Methyltartrimid wurde mit etwas mehr, als zwei Molekülen Zimmtsäurechlorid versetzt und 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade in einem offenen Rohre erhitzt. Das Reactionproduct war gelb gefärbt, zuerst vollkommen durchsichtig und von gallertartiger Consistenz, erstarrte jedoch nach mehreren Stunden zu einem gelblich braunen, krystallinischen Brei, der sich in Alkohol und Benzol beim Erwärmen, in Eisessig, Essigsäureäthylester und Aether bereits in der Kälte löste. Aus Alkohol fiel beim Erkalten ein weisser öliger, aus Benzol ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus. Letzterer wurde aus Benzol umkrystallisirt, er schmolz bei 80—81° und war, wie folgende Analysen erwiesen, die

#### Krystall-Benzol-Verbindung des Dicinnamylmethyltartrimides.



Diese Krystall-Benzol-Verbindung wurde zur Vertreibung des Benzols im Trockenschrank auf 90—100° erhitzt. Nach einigen Stunden war sie zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen, die nach dem Erkalten zu einem äusserst spröden, durchsichtigen, glas-

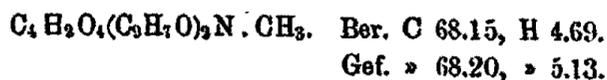
artigen Körper erstarrte, der sich leicht zu einem Pulver vom Schmp. 70—72° zerreiben liess; er hatte die Zusammensetzung eines Dicinnamylmethyltartrimid.



Die Krystall-Benzol-Verbindung des Dicinnamylmethyltartrimid wurde versucht aus Alkohol umzukrystallisieren. Sie ist ziemlich schwer löslich und beginnt, da die Löslichkeit in heissem Alkohol nicht viel grösser ist, als in kaltem, erst nach mehreren Stunden in kleinen, weissen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 95° auszufallen. Durch die Analyse erwies sie sich ebenfalls als ein Dicinnamylmethyltartrimid.



Es giebt demnach zwei isomere Verbindungen des Dicinnamylmethyltartrimid, die ich als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen unterscheiden will. Während das  $\alpha$ -Imid bei 70° schmilzt, hat das  $\beta$ -Imid einen Schmelzpunkt von 95°, schmilzt also um 25° höher. Beide Imide sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Essigsäureäthylester, Eisessig, schwerer löslich in Alkohol und Amyläther; jedoch erhält man in beiden Fällen beim Umkrystallisieren stets die  $\beta$ -Verbindung vom Schmp. 95°. Umgekehrt lässt sich das  $\beta$ -Imid leicht in das  $\alpha$ -Imid vom Schmp. 70° überführen und zwar durch einfaches Erhitzen über den Schmelzpunkt. Das  $\beta$ -Imid schmilzt sodann zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen glasigen Masse erstarrt, welche äusserst spröde ist und sich leicht zu einem Pulver vom Schmp. 70° zerreiben lässt. Eine Analyse dieses Körpers erwies, dass seine Zusammensetzung mit der des  $\beta$ -Imides übereinstimmte.



Ganz analog dem  $\alpha$ -Dibenzoylmethyltartrimid von Ladenburg geht auch das  $\alpha$ -Dicinnamylmethyltartrimid bereits durch Liegen an der Luft in die entsprechende  $\beta$ -Verbindung über, allerdings nicht nach so kurzer Zeit, wie Ladenburg beobachtet hatte. Erst nach etwa 4 Monaten konnte ich durch eine Schmelzpunktbestimmung feststellen, dass die Umsetzung fast vollständig eingetreten war.

Von beiden Imiden wurde das optische Drehungsvermögen in Essigsäureäthylester bestimmt. Beide Imide lenkten die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Die Versuche wurden im 1 dm-Rohr ausgeführt und ergaben:

	Procentige Lösung	Drehwinkel °	Spec. Gewicht der Lösung	Temperatur °
$\alpha$ -Imid . . . . .	10.27	29.43	0.9809	22
$\beta$ -Imid . . . . .	10.32	29.95	0.9319	22

Hiernach berechnet sich das Drehvermögen des  $\alpha$ -Imides auf  $307.8^\circ$ , das des  $\beta$ -Imides auf  $311.6^\circ$ . Die Unterschiede im Drehvermögen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicinnamylmethyltartrimes sind zwar nur gering, jedoch immerhin zu gross, um als Versuchsfehler betrachtet werden zu können.

Es ist somit ein neues Beispiel für die Existenz zweier optisch isomerer Imide gegeben, das seine Erklärung nur in der Annahme eines dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs findet.

#### 534. A. Ladenburg und W. Herz: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung. II.

(Eingegangen am 13. December.)

Zu unserem grössten Bedauern gelangte eine Abhandlung von Rosdalsky<sup>1)</sup>: »Ueber Abkömmlinge des Piperazins« erst in unsere Hände, nachdem zwei Arbeiten von uns: »Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung«<sup>2)</sup> und »Ueber einige Derivate des Piperazins«<sup>3)</sup> bereits erschienen waren. Während es dem Einen von uns (Herz) ebenso wenig wie früher A. W. Hofmann<sup>4)</sup> und nach neuester Mittheilung Feist<sup>5)</sup> gelungen war, Derivate des Piperazins resp. des 2-5-Dimethylpiperazins darzustellen, bei denen eine Verkettung der in Parastellung stehenden Stickstoffatome auftritt, giebt Rosdalsky an, eine solche Bindung im Methylenpiperazin erhalten zu haben. Durch Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Piperazin erhielt der Eine von uns (Herz) eine Verbindung von der Formel  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2CH_2O$ ; dagegen entsteht, wie Rosdalsky angiebt, durch Einwirkung von überschüssigem Piperazin (am besten der doppelten Menge, wie wir beobachtet haben) auf Formaldehyd ein Körper, dem in der That die Zusammensetzung  $C_4H_8N_2:CH_2$  zukommt.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 53, 19.

<sup>2)</sup> A. Ladenburg, diese Berichte 30, 1586.

<sup>3)</sup> W. Herz, diese Berichte 30, 1584.

<sup>4)</sup> Unveröffentlichte Mittheilung; bei Harries, Ann. d. Chem. 294, 336.

<sup>5)</sup> Diese Berichte, 30, 1982.

Wenn bewiesen werden kann, dass dies eine einfach-molekulare Verbindung ist, so wäre dieselbe wirklich ein Beispiel eines condensirten Ringes mit Paraverkettung. Zu diesem Zwecke hat bereits Rosdalsky Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktniedrigung in Phenol vorgenommen und giebt statt des berechneten Molekulargewichts 98 die gefundenen Werthe 80 und 84 an. Bei unserer Nachprüfung fanden wir auch einmal einen mit diesen Zahlen übereinstimmenden Werth 79.5; dagegen ergaben sich ausser dieser Zahl bei einer Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen in  $\frac{1}{2}$  —  $1\frac{1}{2}$ -procentiger Lösung in Phenol ganz regellos die Zahlen 73.7, 66, 56 und 52. Daraus glauben wir schliessen zu müssen, dass das Methylenpiperazin sich in Phenol völlig zersetzt. Dem würde allerdings die Angabe Rosdalsky's entgegenstehen, der angiebt, dass es ihm gelungen sei, das Methylenpiperazin unverändert aus seiner Phenollösung wieder auszufällen. Wir können aber diese letzte Angabe nicht bestätigen. Zwar entsteht beim Versetzen der Phenollösung mit Natronlauge häufig eine Trübung, die sogar recht stark werden kann; dieselbe ist aber im Ueberschuss von Natronlauge und sogar von Wasser löslich, während das Methylenpiperazin in Wasser und Natronlauge völlig unlöslich ist; unter dem Mikroskop ist auch deutlich zu sehen, dass hier nicht ein fester Niederschlag, sondern eine Emulsion entstanden war, wie sie auch Phenol und ungenügende Natronlauge allein ergeben. Bei vorsichtigem Zusatz von etwas mehr, als der berechneten Menge 5-procentiger Natronlauge unter Eiskühlung blieb die Lösung sogar völlig klar. So glauben wir also sicher annehmen zu müssen, dass das Methylenpiperazin in Phenol völlig zersetzt ist, und der Beweis, dass hier eine einfach molekulare Verbindung vorliegt, ist nicht geführt. Im Gegentheil ist es höchst wahrscheinlich, dass hier ein polymolekularer Körper existirt, wie aus seiner amorphen Gestalt, seiner völligen Unlöslichkeit, seiner leichten Zersetzbarkeit gefolgert werden kann, wie/ ferner aus der Thatsache hervorgeht, dass das viel wahrscheinlichere Triäthylendiamin von A. W. Hofmann niemals erhalten werden konnte. Liegt aber eine polymolekulare Verbindung des Methylenpiperazins vor, so verschwindet die Schwierigkeit der Paraverkettung, da dann die zweiwerthige Gruppe  $\text{CH}_2$  je zwei Piperazinreste  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$  an einander kettet, wie es ähnlich auch bei dem von Rosdalsky beschriebenen trimolekularen Carbonylpiperazin und dem Triptalylpiperazin der Fall ist. Die Verbindungen aus  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CS}_2$  und Piperazin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CS}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CO}_2$  aber als Beispiele einer Paraverkettung zu schreiben, erscheint ebenfalls als nicht angängig, da diese Verbindungen dann einen fünfwerthigen Stickstoff enthalten, während es sich doch darum handelt, eine Paraverkettung bei dreiwerthigem Stickstoff nachzuweisen, und es besser erscheint, diese letztgenannten Verbindungen,

wie die anderen Salze des Piperazins, als Additionsproducte zu formuliren.

So glauben wir also erklären zu dürfen, dass die von Einem von uns (Ladenburg) vor Kurzem aufgestellte Behauptung, dass ein einwandfreies Beispiel eines condensirten Ringes mit Paraverkettung nicht existirt, in vollem Umfange aufrecht zu erhalten ist.

#### 585. A. Wróblewski: Zur Classification der Proteinstoffe.

(Eingegangen am 7. December.)

Das Gebiet der Proteinstoffe ist so umfangreich, dass es mit einem Blicke nicht leicht zu überschauen ist. Zur allgemeinen Orientirung in diesem Bereiche ist, wie für die Forschung, so auch für den Unterricht, eine Eintheilung nothwendig. Allerdings ist jede solche Eintheilung, jede Classification, eine künstliche und demnach unvollkommen; wenn sie aber gute Dienste leistet, wenn sie ein gutes Hilfsmittel bietet, so entspricht sie denjenigen Erfordernissen, welche wir an eine Classification stellen können.

Den ersten Versuch, eine solche Eintheilung der Proteinstoffe einzuführen, hat Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> gemacht. Er hat aber nur die thierischen Eiweissstoffe berücksichtigt und die Gerüst-Substanzen und die leimgebenden Substanzen ganz getrennt von den Eiweissstoffen besprochen.

Drechsel<sup>2)</sup> führte in die Eintheilung die eiweissähnlichen Substanzen ein. Er sprach sich auch für die Berücksichtigung der Pflanzeiweissstoffe aus. Diese Drechsel'sche Classification wurde von Hammarsten vervollkommnet und in seinem werthvollen Buche angegeben. Sie hat auch eine allgemeine Anerkennung gefunden. Nach dieser Eintheilung zerfällt die Gruppe der thierischen Proteinstoffe in drei Klassen: die einfachen Eiweisskörper, die zusammengesetzten Eiweisskörper und die albumoïden Substanzen. Was die Einzelheiten dieser Systematisirung anbetrifft, so muss ich, um hier den Platz zu sparen, auf das Hammarsten'sche<sup>3)</sup> Werk hinweisen.

Neumeister<sup>4)</sup> hat neulich eine etwas davon abweichende Classification angegeben, die sich dadurch auszeichnet, dass Albumosen und

<sup>1)</sup> Physiologische Chemie, Band I (1881).

<sup>2)</sup> Eiweissstoffe, Ladenburg's Wörterbuch, Band 3, S. 549.

<sup>3)</sup> Lehrbuch der physiologischen Chemie 1891.

<sup>4)</sup> Lehrbuch der physiologischen Chemie 1893.

Peptone getrennt von den Eiweissstoffen betrachtet werden.' Er legt der Classification der Eiweissstoffe die Eintheilung in die genuinen und künstlich veränderten zu Grunde. Dies ist aber eigentlich nicht ganz zutreffend, weil wir nicht mit Sicherheit sagen können, dass dasjenige, was heute nur künstlich dargestellt wird, auch später niemals in den Organismen aufgefunden wird. Das Syntonin und die Albuminate, welche von Neumeister als die denaturirten Eiweissstoffe bezeichnet worden sind, können doch wohl auch in natürlichen Verhältnissen vorgefunden werden und können deshalb mit demselben Rechte den genuinen Eiweissstoffen zugerechnet werden wie die Albumine. Es ist wohl bekannt, dass unter manchen einzelnen Gruppen der Eiweissstoffe, vielmehr der Proteinstoffe, gewisse genetische Beziehungen bestehen; so z. B. entstehen Albuminate, Acidalbumine, Albumosen, Peptone, coagulirte Eiweissstoffe, durch die Umwandlung von anderen Proteinstoffen. Es ist in höchstem Grade wahrscheinlich, dass noch in vielen Richtungen neue genetische Beziehungen in der Zukunft entdeckt werden.

Die vielfachen Erfahrungen haben ergeben, dass in den letzten Jahren so viele neue Thatsachen im Gebiete der Proteinstoffe gesammelt worden sind, dass die Drechsel'sche Classification in gewissen Beziehungen ergänzt werden muss.

Von einem streng chemischen Standpunkte ausgehend, müsste man Proteinkörper nach ihrer chemischen Zusammensetzung und nach dem Baue, nach der Structur ihrer Moleküle eintheilen.

Unsere Kenntnisse sind aber in dieser Beziehung sehr dürftig, obgleich schon, Dank den schönen Arbeiten von Hlasiwetz und Habermann, von Drechsel, Kossel, Schulze u. A., eine ganze Reihe von Spaltungsproducten der Proteinstoffe bekannt ist. Dies giebt aber noch keinen sicheren Aufschluss über die Structur derselben.

Vor Kurzem hat A. Kossel<sup>1)</sup> den ersten Versuch gemacht, ein rationelles System aufzubauen. Mit dem Namen Eiweisskörper bezeichnet er nicht nur die eigentlichen Eiweissstoffe, sondern auch alle Proteinstoffe. Nach Kossel sind Protamine die einfachsten Eiweisskörper (Proteinstoffe); ihr Molekül besteht lediglich aus den Basencomplexen, und sie liefern bei der Spaltung keine Amidosäuren. Zur zweiten Klasse rechnet er solche Eiweisskörper, welche bei der Spaltung, neben den Basen, auch Amidosäuren der aliphatischen Reihe geben, wie z. B. der Leim. Zur dritten Klasse gehören diejenigen, welche, neben den Basen und aliphatischen Amidosäuren, auch aromatische Amidosäuren liefern, wie Pepton, Fibroin u. dergl. Die schwefel-

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte d. Ges. z. Beförd. d. gesammten Naturwissenschaften zu Marburg 1897, No. 5.

haltigen Eiweissstoffe bilden die vierte Klasse. Diese geistreiche Classification wird vielleicht eine schöne Zukunft haben, wir müssen aber mit dem endgültigen Urtheil warten, bis sich zahlreiche experimentelle Belege dazu ansammeln werden.

Um zum vorläufigen Gebrauche eine so nöthige Classification zu haben, bleibt uns nichts übrig, als die Eigenschaften und das Verhalten dieser Körper neben den geringen Kenntnissen über ihre Zusammensetzung zu berücksichtigen.

Ich werde hier eine etwas modificirte und ergänzte Drechsel'sche Classification vorschlagen, die vorläufig genügend klar das Gebiet der Proteinstoffe schematisiren dürfte.

Die Eintheilung der Proteingruppe in drei Klassen ist beibehalten worden.

### Proteinstoffe<sup>1)</sup>.

#### I. Klasse: Eiweissstoffe.

1. Albumine . . . . .	{ Eieralbumin Serumalbumin Lactalbumin Muskelalbumin Pflanzenalbumine u. dergl.
2. Globuline . . . . .	{ Eierglobulin Serumglobulin Lactoglobulin Fibrinogen Myosin Pflanzenglobuline Vitelline (?) u. dergl.
3. Alkohollösliche Eiweissstoffe . . . . .	{ hauptsächlich pflanzl. Ursprungs
4. Albuminate	
5. Acidalbumine . . . . .	{ Syntonin u. dergl.
6. Coagulirte Eiweissstoffe . . . . .	{ Fibrin Paracasein In der Hitze coagulirtes Eiweiss

<sup>1)</sup> Dieses System — obgleich in einer weniger vollkommenen Form — habe ich schon vor einem Jahre in meiner »Anleitung zum physiologisch-chemischen Practicum« (polnisch), wie auch im »Centralblatt für Physiologie« 1897, S. 306, publicirt und in der 69. Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte vorgetragen.

## II. Klasse: Zusammengesetzte Eiweissstoffe.

- |                            |   |               |
|----------------------------|---|---------------|
| 1. Glycoproteide . . . . . | { | Mucine        |
|                            |   | Mucoide       |
| 2. Hämoglobine             |   |               |
| 3. Nucleoalbumine          |   |               |
| 4. Caseine . . . . .       | { | Kuhcasein     |
|                            |   | Frauen-casein |
| 5. Nucleine                |   |               |
| 6. Amyloid                 |   |               |
| 7. Histone (?)             |   |               |

## III. Klasse: Eiweissähnliche Substanzen.

### 1. Unterklasse: Die Gerüstsubstanzen.

- |                        |   |           |
|------------------------|---|-----------|
| 1. Keratine            |   |           |
| 2. Elastine            |   |           |
| 3. Collagene . . . . . | { | Collagen  |
|                        |   | Leim      |
|                        |   | u. dergl. |

### 2. Unterklasse: Albumosen und Peptone.

### 3. Unterklasse: Enzyme.

- |                                    |   |           |
|------------------------------------|---|-----------|
| 1. Proteolytische Enzyme . . . . . | { | Pepsin    |
|                                    |   | Trypsin   |
|                                    |   | Papayotin |
|                                    |   | u. dergl. |
| 2. Amylytische Enzyme . . . . .    | { | Diastase  |
|                                    |   | Invertin  |
|                                    |   | u. dergl. |
| 3. Fettsplattende Enzyme . . . . . | { | Steapsin  |
|                                    |   | u. dergl. |
| 4. Glycosidspaltende Enzyme        |   |           |
| 5. Amidspaltende Enzyme . . . . .  | { | Urase     |
|                                    |   | u. dergl. |
| 6. Gerinnungsenzyme . . . . .      | { | Labenzym  |
| u. dergl.                          |   | u. dergl. |

Im Folgenden werde ich jetzt das System in gedrängten Worten besprechen.

Die Proteinstoffe sind Körper, welche bei der vollständigen Spaltung durch Säuren als Endproducte Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen (wie Lysin, Histidin, Arginin u. dergl.) und Amidosäuren (wie Leucin, Glutaminsäure, Tyrosin u. dergl.) geben.

Protamine, die keine Amidosäuren bei der Spaltung liefern, können in das System nicht aufgenommen werden, obgleich sie den Proteinstoffen sehr nahe stehen. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Peptone, welche den Amidosäuren sehr ähnlich sind. Nach Siegfried<sup>1)</sup> ist ja das Antipepton eine Säure von ziemlich einfacher Zusammensetzung. So lange aber Peptone nur wenig untersucht worden sind, müssen wir sie ihren Muttersubstanzen, den Albumosen, anschliessen und in der Proteinkörper-Gruppe beherbergen.

Zur ersten Klasse des Systems gehören Proteinkörper, welche dem frischen oder geronnenen Hühnereiweiss nahe stehen; sie enthalten Schwefel in ihrem Moleküle. Albumine lösen sich im Wasser. Globuline sind im Wasser unlöslich, wohl aber in den verdünnten Salzlösungen. Die alkohollöslichen Eiweissstoffe sind im verdünnten, manche auch im starken Weingeist löslich. Albuminate sind Producte der Wirkung der Alkalien auf Eiweissstoffe, es sind im Wasser wenig, in Alkalien dagegen leicht lösliche, schwache Säuren. Acidalbumine sind Producte der Wirkung von Säuren auf Eiweissstoffe, sie sind in sehr verdünnten Säuren oder Alkalien löslich. Coagulierte Eiweissstoffe sind Producte der Coagulation der aufgezählten Eiweissstoffe durch die Wirkung der Wärme oder der Gerinnungsenzyme; sie zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit aus. Die Coagulations- und Gerinnungs-Processse sind noch sehr wenig aufgeklärt worden.

Die zweite Klasse des Systems besteht aus den Proteinstoffen, deren Moleküle aus einem Eiweisscomplex und aus einer anderen Atomgruppe von meistens nicht proteinartiger Natur bestehen. So finden wir in den Glycoproteiden eine Kohlenhydratgruppe, in den Hämoglobinen eine Farbstoffgruppe, in den Nucleoalbuminen eine Nucleingruppe, in den Nucleinen eine Nucleinsäuregruppe.

Die dritte Klasse des Systems bilden die eiweissähnlichen Substanzen. Sie zerfällt in drei Unterklassen. Zur ersten Unterklasse gehören die Gerüstsubstanzen. Keratine, Bestandtheile des Horngewebes, sind sehr schwer angreifbar durch Pepsin und Trypsin, enthalten viel Schwefel und geben bei der Spaltung viel Tyrosin. Elastine, Bestandtheile des elastischen Gewebes, sind sehr schwer löslich in den Reagentien, enthalten weniger Schwefel und geben bei der Spaltung nur wenig Tyrosin. Collagene, welche bei der Spaltung keine aromatischen Amidosäuren liefern, enthalten sehr wenig Schwefel.

Die zweite Unterklasse der eiweissähnlichen Substanzen besteht aus Albumosen und Peptonen. Wir können Albumosen und Peptone als Producte der hydrolytischen Spaltung von verschiedenen

<sup>1)</sup> Arch. von Du Bois-Reymond 1894, S. 416.

Proteinstoffen betrachten, und es wäre vielleicht möglich, darauf eine Eintheilung der Albumosen und Peptone zu gründen; da aber Caseosen, Albuminosen, Elastosen u. dergl. noch sehr wenig untersucht worden sind, so müssen wir vorläufig von diesem Gedanken absehen.

Die dritte Unterklasse der eiweissähnlichen Substanzen endlich besteht aus den Enzymen. Diese merkwürdigen Körper besitzen die Eigenschaft, in sehr kleinen Quantitäten angewandt, sehr grosse Mengen von gewissen anderen Substanzen zu spalten (hydrolytisch). Die proteolytischen Enzyme spalten die Proteinstoffe, die amylolytischen — Kohlenhydrate, dann folgen die Fett-spaltenden, Glycosid-spaltenden, Amid-spaltenden. Die Gerinnungsenzyme sollen nach vielen Angaben ebenfalls hydrolytisch-spaltend wirken.

Da wir in der Proteinkörper-Gruppe vom chemischen Standpunkte aus keine wesentlichen Unterschiede unter den thierischen und pflanzlichen Proteinstoffen machen können, so habe ich in dieses System die zwar noch wenig untersuchten pflanzlichen Proteinstoffe eingeführt. Albumine, die besonders zahlreichen Globuline, Acidalbumine, Albuminate, Albumosen, Peptone, coagulierte Eiweissstoffe, verschiedenartige Enzyme, sind entweder in den Pflanzen aufgefunden worden, oder aus den genuinen pflanzlichen Proteinstoffen künstlich erhalten worden. Besonders interessant sind aber die, im Wasser und Salzlösungen sehr wenig — wohl aber im Alkohol — löslichen Proteinstoffe, die von Chittenden und Osborne<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden sind und die in den Pflanzensamen sehr verbreitet zu sein scheinen. Sie zeichnen sich auch durch den hohen Kohlenstoffgehalt aus. Aehnliche alkohollösliche Proteinstoffe thierischen Ursprunges sind auch im Käse aufgefunden worden; sie sind hier allerdings unter der Wirkung von Mikroorganismen aus den Milchproteinstoffen entstanden. Da diese Eiweissstoffe den Albuminen nahe stehen, aber durch ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung sich von den anderen Eiweissstoffen auszeichnen, so sollen sie eine besondere Abtheilung der ersten Klasse bilden.

Nucleoalbumine, als zusammengesetzte Eiweissstoffe, gehören zur zweiten Klasse. Caseine, die keine eigentliche Nucleingruppe enthalten, weil das Kuhcasein bei der peptischen Verdauung nur eine Pseudonucleingruppe und das Frauencasein keine solche hinterlässt<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Dr. Victor Griessmayer, Die Proteide der Getreidearten. Heidelberg 1897.

<sup>2)</sup> A. Wróblewski, Zur Kenntniss des Frauencaseins. Schweiz. klin. Mittheil. 1894. Heft 6.

können nicht als Nucleoalbumine bezeichnet werden. Obgleich das Kuh- und Frauen-Casein sich scharf von einander unterscheiden, so haben sie doch viele gemeinschaftliche Eigenschaften und geben beide mit Lab eine für Caseine charakteristische Gerinnungsreaction. Aus diesem Grunde sollen Caseine eine besondere Abtheilung bilden.

Albumosen und Peptone besitzen viel kleinere Moleküle, als die Eiweissstoffe und unterscheiden sich von den letzteren mehr oder weniger scharf in allen ihren Eigenschaften. Diese Substanzen können in keinem Falle in der Klasse der Eiweissstoffe Platz finden. Es sind eigentlich, was insbesondere Peptone anbetrifft, keine Eiweissstoffe mehr, sondern eiweissähnliche Substanzen, welche von verschiedenen Proteinstoffen stammend, gewisse gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen und demnach eine Unterklasse der albuminoiden Substanzen bilden können. Es giebt Albumosen, die in Bezug auf ihre toxischen Eigenschaften den Enzymen nahestehen.

Die Annahme, dass Enzyme in die Gruppe der Proteinstoffe aufgenommen werden sollen, scheint jetzt keinen Bedenken zu unterliegen. Viele eingehende Untersuchungen haben darauf hingewiesen und mehr oder weniger überzeugende Beweise dafür geliefert, dass die proteolytischen Enzyme eiweissartiger Natur sind. Das entgegengesetzte Material zur Streitfrage über das Wesen der Enzyme haben hauptsächlich die Untersuchungen über die amylolytischen Enzyme geliefert. Man hat bei den Elementaranalysen der amylolytischen Enzyme meistens sehr niedrige Zahlen für Stickstoff gefunden, und aus diesem Grunde ihre eiweissartige Natur bezweifelt, von der Seite einiger Forscher ist sogar die Ansicht ausgesprochen worden, dass Enzyme die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzen. Neulich wurden aber überzeugende Beweise dafür gebracht, dass ein Vertreter dieser Abtheilung der Enzyme, die Diastase, ein Proteinkörper ist<sup>1)</sup>. Wir sind demnach jetzt berechtigt, die ganze Enzymgruppe den Proteinkörpern anzuschliessen. Was die Wirkung der Enzyme anbetrifft, so wissen wir, dass schwache Säuren gewissen Enzymen ähnlich wirken, in gewissen Fällen dagegen verdünnte Alkalien und sogar das Wasser allein enzymotische Wirkungen ausüben können. Andererseits ist wohl bekannt, dass die Wirkung von manchen Enzymen in saurer, von anderen in alkalischer Lösung zum Vorschein kommt. In saurer Lösung sind der Enzymwirkung die H-Ionen, in alkalischer die OH-Ionen behülflich. Auf Grund dieser Annahme können wir Enzyme in zwei Hauptgruppen eintheilen, nämlich in diejenigen, welche analog den H-Ionen und in solche, welche analog den

<sup>1)</sup> A. Wróblewski, Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase. Diese Berichte 80, 2289. — Zeitschr. für physiol. Chemie, Band XXIV, Heft 3.

OH-Ionen wirken. Zur ersten Gruppe werden die folgenden Enzyme gehören: Pepsin, Ptyalin, Diastase, Invertin, Myrosin, Emulsin u. dergl.; zur zweiten Gruppe werden gehören: Trypsin, Steapsin, Urase, Blutzym u. dergl.

Anmerkung. Hr. R. H. Chittenden hat sich veranlasst gefühlt, im »Centralbl. f. Physiol.« (XI, 497) zu veröffentlichen, dass er schon im Jahre 1894 eine Classification vorgeschlagen habe, welche der meinigen (l. c.) »im Allgemeinen ziemlich genau entspricht«. Er war so freundlich, antwortlich meiner brieflichen Anfrage, sein werthvolles Buch »On digestive proteolysis« zuzusenden. Auf der Seite 29 u. ff. des Buches finde ich die Beschreibung seiner Classification, welche mir bis jetzt vollständig unbekannt war. Chittenden theilt nach Hammarsten die Proteinstoffe in drei Klassen ein; sein System stimmt mit dem Drechsel'schen im Allgemeinen überein. Mit den von mir eingeführten Aenderungen ist es insofern übereinstimmend, als Chittenden die in Alkohol löslichen Eiweissstoffe berücksichtigt hat. Es ist auch sein Verdienst, diese Körper näher untersucht zu haben. Hier ist aber die Uebereinstimmung zu Ende. Die Unterschiede sind dagegen viel wesentlicher. — Chittenden, wie überhaupt viele Engländer und Amerikaner, unterscheiden die Namen »Eiweissstoffe« und »Proteinstoffe« nicht von einander. Im Sinne der Eiweissstoffe gebraucht er das Wort »Proteids« und für die Gruppenbezeichnung im Sinne der Proteinstoffe hat er keinen Namen und aus Mangel daran gebraucht er dasselbe Wort »Proteids«. Albumosen und Peptone bilden in seinem System keine Unterklasse der albuminösen Substanzen, sondern sind in der ganzen ersten Klasse vertheilt. Mit den Albuminen zusammen sind Protoproteosen, Deuteroproteosen, Amphopeptone, Antipeptone, Hemipeptone eingeklemmt. Mit den Globulinen zusammen — Heteroproteosen, mit den Albuminaten — Dysproteosen. In der zweiten Klasse sind bei Chittenden Caseine den Nucleoalbuminen untergeordnet. In seine Classification sind Enzyme nicht eingeführt worden. — Aus dieser Zusammenstellung ersieht man sofort, dass die Eintheilung von Chittenden näher der Drechsel'schen, als der meinigen steht und dass sie im Vergleich mit der Drechsel'schen keine Vortheile bietet. — Es thut mir sehr leid, dass ich den Worten von Hrn. Chittenden, dass meine Classification der seinigen »ziemlich genau entspricht«, auf Grund der obigen Auseinandersetzung nicht im Mindesten beistimmen kann.

Krakau.

**536. Emil Fischer und Georg Giebe: Darstellung der Acetale.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die Methoden, welche man bisher für die Darstellung der Acetale aus den Aldehyden benutzte, sind entweder recht umständlich, wie der Umweg über die Dichlorverbindungen, oder ihre Anwendbarkeit ist eine beschränkte. So lässt sich die einfachste, von Geuther <sup>1)</sup> zuerst beobachtete Methode, Erhitzen von Aldehyd und Alkohol, nur bei den aliphatischen Gliedern der Klasse benutzen und giebt auch hier keine befriedigende Ausbeute. Besser wird nach Geuther das Resultat bei Zusatz von Essigsäure, aber die gleichzeitige Bildung von Essigester macht dann wieder eine besondere Reinigung nöthig. Die Verwendung der Mineralsäuren bei dieser Reaction ist ebenfalls schon von Geuther geprüft, aber als unvortheilhaft verworfen worden. Desgleichen haben spätere Versuche, die Acetale durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in das Gemisch von Alkohol und Aldehyd zu bereiten, in der Regel deshalb unvollkommene Resultate ergeben, weil dabei bekanntlich auch die Chloralkoholate entstehen. Am grössten sind die Schwierigkeiten bei den aromatischen Aldehyden. Ihre Acetale konnten bisher nur auf dem Umwege über die Dichlorverbindungen mit Hilfe von Natriumalkoholat gewonnen werden.

Da aber gerade die Acetale für die Bereitung mancher Aldehyd-derivate werthvolle Materialien sind, so haben wir uns bemüht, ein besseres Verfahren für ihre Bereitung ausfindig zu machen. Der Weg hierzu war angezeigt durch die Beobachtung, dass die Aldosen schon beim Schütteln mit verdünnter alkoholischer Salzsäure in Producte übergehen, welche der Eine von uns <sup>2)</sup> als Acetale angesprochen hat. Die sehr verdünnte alkoholische Salzsäure bietet in der That, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, ein ausgezeichnetes Mittel, um viele Aldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe in Acetale umzuwandeln.

**Diäthylacetal.**

20 g Aldehyd wurden mit 80 g Alkohol, welcher 1 pCt. trockene Salzsäure enthielt, vermischt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach 18-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, in welchem zur Neutralisation der Salzsäure Kaliumcarbonat aufgelöst war, das abgeschiedene Oel ausgeäthert, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 126, 62.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1145.

sodann mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute an Acetal (Sdp. 102—104°) betrug 27 g oder 50 pCt. der Theorie.

#### Propiondiäthylacetal.

Die Darstellung war dieselbe wie zuvor. Aus 15 g Propionaldehyd wurden 20.7 g Acetal, mithin 60 pCt. der Theorie, erhalten.

#### Oenanthodiäthylacetal, $C_8H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$ .

Auch beim Oenanthol verläuft die Reaction genau unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie beim Acetaldehyd. Die Isolirung des Acetals ist hier wegen des höheren Siedepunktes noch leichter, deshalb der Verlust geringer und die Ausbeute besser; sie betrug 70 pCt. der Theorie.

Die bisher unbekannte Substanz siedet bei 204—205° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 774 mm). Das spec. Gewicht betrug 0.836 bei 17°.

$C_{11}H_{24}O_2$ . Ber. C 70.21, H 12.76.  
Gef. » 69.81, » 12.92.

#### Dimethylmethylal.

Um nach diesem Verfahren die Methylale zu bereiten, kann man entweder den Paraformaldehyd oder die käufliche Lösung von Formaldehyd verwenden, nur ist es bei letzterer wegen des starken Wassergehaltes nöthig, ausser der alkoholischen Salzsäure noch ein Trocknungsmittel zuzusetzen. In beiden Fällen ist es ausserdem vortheilhaft, zu erwärmen, wie folgende Versuche zeigen.

I. Uebergiesst man feingepulverten Paraformaldehyd mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, so bildet sich bei 1-tägigem Stehen eine nicht unbeträchtliche Menge Methylal. Besser aber ist es, das Gemisch 12—15 Stunden auf 100° zu erwärmen, wobei klare Lösung eintritt und der Geruch nach Formaldehyd so gut wie völlig verschwindet. Nach dem Neutralisiren der Salzsäure mit Natronlauge wird durch Fractionirung mit dem Dephlegmator leicht reines Methylal gewonnen. Die Ausbeute betrug bei unseren Versuchen 80 pCt. der Theorie.

II. Die käufliche 35—40-procentige Formaldehydlösung, welche noch Methylalkohol und ausserdem viel Wasser enthält, wird mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge 2-procentiger methylalkoholischer Salzsäure vermischt und dann zur Entfernung des Wassers gekörntes Chlorcalcium ungefähr in der gleichen Quantität, wie die Formaldehydlösung eingebracht. Dabei erwärmt sich das Gemisch und die Methylalbildung geht so rasch von Statten, dass dasselbe sich schon nach 15 Minuten als Oel abscheidet. Nach 15 Stunden wird dasselbe abdestillirt und durch Fractioniren gereinigt. Die Ausbeute betrug hier 75 pCt. der Theorie.

Glykoldimethylacetal,  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .

Beim Glykolaldehyd ist für die Acetalbildung eine grössere Menge Alkohol und längere Zeitdauer erforderlich. Derselbe wurde nach der schönen neuen Methode von Fenton, welche ein reineres Product als das früher von E. Fischer und Landsteiner beschriebene Verfahren<sup>1)</sup> liefert, aus Dihydroxymaleinsäure dargestellt<sup>2)</sup>.

10 g Dihydroxymaleinsäure wurden mit 50 g Wasser erwärmt, bis klare Lösung erfolgte und die Kohlensäureentwicklung beendet war. Dann wurde die wässrige Lösung im Vacuum bei 40° verdampft, der Rückstand zur völligen Entfernung des Wassers in Methylalkohol gelöst, wieder im Vacuum verdampft und schliesslich der Syrup in 50 ccm getrocknetem Methylalkohol, welcher 1 pCt. Salzsäure enthielt, gelöst.

Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Verwandlung beendet; denn eine Probe reducirte die Fehling'sche Lösung nur noch äusserst schwach.

Für die Isolirung des Acetals wurde die Flüssigkeit zuerst mit gepulvertem Bleicarbonat geschüttelt, um die Salzsäure zu neutralisiren, das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Aether ausgeht. Dabei blieb ein bräunlicher Syrup in verhältnissmässig kleiner Menge zurück. Der ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, hierauf verdunstet und der Rückstand im Vacuum aus dem Wasserbade destillirt, wobei wieder etwas Syrup zurückblieb. Das Destillat war das reine Glykoldimethylacetal. Die Ausbeute betrug 2.25 g, d. i. 39.30 pCt. der Theorie, berechnet nach der Dihydroxymaleinsäure.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. C 45.28, H 9.48.

Gef. » 45.02, » 9.49.

Die Verbindung siedet unzersetzt bei 158—159° (corr.) unter einem Druck von 749 mm. Sie entspricht dem längst bekannten Glykoldiäthylacetal<sup>3)</sup> auf's Genaueste.

Wir haben das Verhalten des Glykolaldehyds gegen alkoholische Salzsäure besonders deshalb geprüft, um zu sehen, ob dabei ein glucosidartiges Derivat entsteht. Bisher ist uns aber die Isolirung eines solchen aus den Producten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° bilden, nicht gelungen. Die Syrupe, welche neben dem Acetal entstehen, scheinen kein einfaches Glucosid zu enthalten, weil sie zu schwer flüchtig sind. Es liegt demnach auch von dieser Seite kein Anlass vor, die von Marchlewski vertheidigte und von dem Einen von uns bestrittene Formel der Glucoside zu berücksichtigen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2549.    <sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 67, 774.

<sup>3)</sup> Pinner, diese Berichte 5, 150.    <sup>4)</sup> Vgl., diese Berichte 28, 1147.

## Verhalten des Acroleins.

Dieser ungesättigte Aldehyd verbindet sich bekanntlich mit Alkohol schon beim Erwärmen auf  $50^{\circ}$  und fixirt 3 Moleküle desselben unter Bildung von Triäthoxypropan<sup>1)</sup>,  $C_2H_5O.C_2H_4.CH(OC_2H_5)_2$ . Es ist deshalb begreiflich, dass bei Anwendung der alkoholischen Salzsäure der Vorgang bei gewöhnlicher Temperatur in demselben Sinne verläuft. Acrolein wurde mit der 4-fachen Menge Aethylalkohol vermischt, welcher  $\frac{1}{2}$  pCt. Salzsäure enthielt. Nach 24 Stunden war der Geruch des Aldehyds verschwunden. Das Triäthoxypropan wurde isolirt, wie es zuvor beim gewöhnlichen Acetal beschrieben ist. Die Ausbeute betrug 44 pCt. der Theorie. Da das Product in geringer Menge eine chlorhaltige Substanz enthielt, so wurde es zur Zerstörung derselben 2 Stunden mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wieder isolirt und analysirt.

$C_9H_{20}O_3$ . Ber. C 61.36, H 11.36.

Gef. » 61.24, » 11.41.

Für die Darstellung dieser Verbindung ist die Anwendung der Salzsäure nach dem Voraufgegangenen nicht zu empfehlen.

## Verhalten des Dibrompropanals (Acroleindibromids).

Vermischt man das Dibrompropanal, welches bekanntlich aus Acrolein leicht bereitet werden kann, mit der 3-fachen Menge absoluten Alkohols, welcher 1 pCt. Salzsäure enthält, so findet eine merkliche Erwärmung statt, aber die Reaction führt bei gewöhnlicher Temperatur nicht zum Acetal; denn selbst nach mehrtägigem Stehen reducirt das durch Wasser fällbare Oel die Fehling'sche Lösung sehr stark<sup>2)</sup> und wird durch Natronlauge zersetzt. Erwärmt man dagegen das oben erwähnte Gemisch etwa 40 Stunden auf  $100^{\circ}$ , so findet die Acetalbildung statt, aber gleichzeitig wird ein Bromatom gegen Aethoxyl ausgetauscht und das entstehende Product ist das Diäthylacetal eines Aethoxybrompropanals,  $C_2H_3Br(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ . Wahrscheinlich ist dasselbe ein Bromderivat des aus Acrolein entstehenden Triäthoxypropanals.

Für die Isolirung des Productes wird die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand zunächst mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge einige Minuten geschüttelt. Diese Operation hat den Zweck, den noch in kleiner Menge vorhandenen, die Fehling'sche Lösung reducirenden Aldehyd zu zerstören. Das Oel wird abermals ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers unter vermindertem Druck aus dem Oelbade destillirt. Bei 14 mm war der Siedepunkt  $103-104^{\circ}$  (corr.). Die Ausbeute an reinem Pro-

<sup>1)</sup> Vgl. Beilstein's Handbuch I, 963.

duct betrug 64 pCt. des angewandten Dibrompropanals, oder 55 pCt. der Theorie.

$C_7H_{10}BrO_3$ . Ber. C 42.35, H 7.45, Br 81.37.  
Gef. » 42.85, 42.80, » 7.67, 7.68, » 81.73.

Die Verbindung hat bei 15° das spec. Gewicht 1.185. In Wasser löst sie sich sehr schwer. Der Geruch ist zum Unterschiede vom Dibrompropanal nicht stechend. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung gar nicht, wird aber beim Kochen mit sehr verdünnter, wässriger Salzsäure in ein reducirendes Product verwandelt.

#### Benzdiäthylacetal.

Eine Mischung von 1 Th. Benzaldehyd und 5 Th. 1-procentiger äthylalkoholischer Salzsäure enthielt nach mehrtägigem Stehen den Aldehyd zum grössten Theil unverändert. Sie wurde deshalb 60 Stunden auf 100° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert; dasselbe war ein Gemisch des gesuchten Acetals mit unverändertem Aldehyd. Um letzteren zu entfernen, wurde das Rohproduct mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat und Natronlauge bereitet) 15 Minuten geschüttelt und nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, welche das Aldoxim löst, das übrig bleibende Acetal entweder direct abgehoben oder mit Petroläther ausgezogen. Verwendet man gewöhnlichen Aether, so wird der alkalischen Lösung auch etwas Oxim entzogen. Die Analyse des destillirten Acetals ergab:

$C_{11}H_{16}O_2$ . Ber. C 73.33, H 8.89.  
Gef. » 72.96, » 8.93.

Das Product zeigte den von Wicke<sup>1)</sup> angegebenen Sdp. 222°. Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten Benzaldehyds. Das Verfahren hat also in diesem speciellen Falle keinen Vorzug vor dem älteren von Wicke benutzten, da das dazu erforderliche Benzalchlorid ebenfalls leicht zugänglich ist.

#### Acetale der Nitrobenzaldehyde.

Sehr viel leichter, als beim Bittermandelöl erfolgt die Acetalbildung bei seinen Nitroderivaten. Es genügt, dieselben in der 5-fachen Menge einprocentiger methylalkoholischer Salzsäure zu lösen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, um den Aldehyd umzuwandeln. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Dimethylacetal als gelbes Oel ab. Dasselbe wird ausgeäthert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck destillirt.

Das *p*-Nitrobenzdimethylacetal siedet bei 294—296° (corr.) unter einem Druck von 774 mm und hat einen angenehmen blumenartigen Geruch. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt es und schmilzt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 102, 364.

dann im Capillarrohr von 23—25°. Die Ausbeute an reinem Product betrug 77 pCt. der Theorie.

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 54.62, » 5.60, » 7.29.

Der *o*-Nitrobenzdimethylacetal bildet ein schwach grünlich-gelbes Oel und siedet unter einem Druck von 762 mm bei 274—276° (corr.) unter partieller Zersetzung. Bei 11 mm Druck kocht es bei 138—139° (corr.) unzersetzt. Die Ausbeute betrug hier 70 pCt. der Theorie. In einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether erstarrt das Oel zu einer weissen krystallinischen Masse.

$C_9H_{11}NO_4$ . Ber. C 54.82, H 5.58.

Gef. » 54.70, » 5.57.

#### Anisdimethylacetal, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$ .

Dieser Aldehyd verhält sich gerade so wie das Bittermandelöl; denn bei gewöhnlicher Temperatur entstehen selbst im Laufe mehrerer Tage keine nennenswerthe Mengen des Acetals. Besser ist das Resultat beim Erhitzen auf 100°. Der Aldehyd wurde mit der 4-fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 pCt. trockne Salzsäure enthielt, 60 Stunden auf 100° erhitzt und das Acetal vom unveränderten Aldehyd genau in der Weise wie beim Bittermandelöl getrennt.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 40 pCt. des angewandten Aldehyds.

$C_{10}H_{14}O_3$ . Ber. C 65.93, H 7.69.

Gef. » 65.58, » 7.82.

Das Anisdimethylacetal ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, es siedet unter 764 mm Druck bei 253° (corr.). Sein spec. Gewicht beträgt 1.078 bei 14°. Im Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es nach einiger Zeit zu einer weissen krystallinischen Masse.

#### Piperonaldimethylacetal.

Die Acetalbildung geht hier etwas schwerer, als in den zuvor beschriebenen Fällen von Statten. Die beste Ausbeute wurde durch 40-stündiges Erhitzen von Piperonal mit der 4-fachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° erhalten. Sie betrug aber auch nur 35 pCt. des angewandten Aldehyds. Die Isolirung und Reinigung geschah in derselben Weise wie beim Acetal des Bittermandelöls. Das bei gewöhnlichem Druck destillirte Präparat gab folgende Zahlen:

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.15, » 6.29.

Der Siedepunkt liegt bei 271—72° (corr.) bei 757 mm Druck. Der Geruch ist angenehm, aber nicht besonders charakteristisch und von dem des Piperonals wesentlich verschieden.

Schlechtere Resultate gab die Methode bei den aromatischen Oxyaldehyden, dem Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin. Der grössere Theil dieser Aldehyde blieb auch nach mehrtägigem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unverändert und das etwa entstandene Acetal konnte bisher nicht isolirt werden, weil die beim Benzaldehyd so leicht zum Ziele führende Trennungsmethode wegen der Löslichkeit der Aldehyde selbst in Alkali versagt.

Die vorliegenden Erfahrungen genügen zum Beweise, dass das neue Verfahren der Acetalbereitung zwar nicht bei allen, aber doch bei recht vielen aromatischen Aldehyden anwendbar ist. Die Ausnahme, welche die Oxyverbindungen bilden, scheint uns deshalb beachtenswerth, weil man a priori hätte erwarten dürfen, dass die elektronegative Oxygruppe ähnlich der Nitrogruppe die Acetalbildung begünstigen würde. Die Einflüsse, welche hier mitspielen, sind aber offenbar complicirter Art, und fallen auch keineswegs zusammen mit den von V. Meyer erkannten Schwierigkeiten bei der Veresterung der orthosubstituirten aromatischen Säuren. Besonders auffällig ist der Gegensatz zwischen den aliphatischen und aromatischen Aldehyden, und derselbe wird noch interessanter durch die Beobachtung, dass die aromatischen Aldehyde mit längerer gesättigter Seitenkette, wie der Phenylacetaldehyd, sehr leicht in Acetal übergehen, während der ungesättigte Zimmtaldehyd gar keine Neigung dazu besitzt. Die betreffenden Versuche, welche Hr. Dr. Hoffa ausgeführt hat, und die daraus sich ergebenden theoretischen Schlüsse sollen ausführlicher erst mitgetheilt werden, wenn ein grösseres Beobachtungsmaterial gesammelt ist.

537. S. M. Losanitsch: Bemerkungen zu der Hermannschen Mittheilung: Die Anzahl der isomeren Paraffine<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 15. December.)

In seiner kürzlich erschienenen Mittheilung macht Hermann, nachdem er die analytische Bedeutung meiner Mittheilung: Die Isomeriearten der Paraffine<sup>2)</sup>, anerkannt hat, eine Bemerkung darüber, dass meine Methode, bezüglich Auffindung der genannten Isomeriefälle einzelner Paraffine, in Folge ihrer Complicirtheit nicht zu empfehlen, und daher die seinige, als einfachere, vorzuziehen sei. Sowohl nach meiner als auch nach seiner Methode müssen alle Isomeriefälle einzelner Paraffine systematisch ausgesucht werden, demnach also sind die beiden Methoden entweder gleich schwer oder gleich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1917.

leicht. Ich gehe von einem normalen Paraffin aus. Daraus entnehme ich zuerst einzelne Gruppen ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  . . .) und dann zwei, drei etc. solcher, gleicher oder verschiedener, und binde sie an den Rest (Hauptkette). Nachher binde ich an ein, zwei etc. Kohlenstoffatome je zwei gleiche oder verschiedene Seitengruppen. Zuletzt führe ich diese beiden Operationen zu gleicher Zeit in allen möglichen Combinationen durch<sup>1)</sup>. Auf diese Weise finde ich die Isomeriearten auf. Wie viel Isomeriefälle aber eine solche Art hat, das findet man mittelst der angegebenen Analyse.

Die Zahl der Isomeren steigt bei höheren Paraffinen sehr stark, deswegen ist es schwer, bei höheren Paraffinen alle möglichen Isomeren zu ermitteln, und zwar nicht nur nach meiner, sondern ebenfalls nach Hermann'scher Methode. Das ist begreiflich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die hohen Paraffine in Tausenden, Hunderttausenden, ja Millionen von Isomeren existiren können. Beispielsweise führe ich an, dass  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$  über vier Milliarden Isomeren hat.

Schliesslich behauptet Hermann, dass bei dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  355 und nicht, wie ich es fand, 354 Isomeren möglich sind. Da ich aber alle 354 Isomeriefälle aufschrieb, so hätte Hermann die Güte haben können, mir den weggelassenen anzugeben. Es muss zugegeben werden, dass man sich bei dieser Methode verrechnen kann, indem einige Isomeren fortgelassen und einige wieder mehrere Male genommen werden können, aber dies, wie gesagt, gilt für meine wie auch für die Hermann'sche Methode. Ich wusste um die an einigen Cayley'schen Zahlen von Hermann vorgenommenen Berichtigungen, weshalb ich die Zahl 354 mehrmaliger Prüfung unterzog, bevor sie in die Tabelle gelangte. Ausserdem wird diese Zahl 354 auch durch die folgende 802 corrigirt. Wenn ich bei dem Paraffin  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  einen Isomeriefall übersehen hätte, so müsste auch die Zahl der Isomeren bei dem Paraffin  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$  um eine oder mehrere Einheiten geringer sein, dennoch stimmt sie mit der von Hermann berechneten überein. Wenn ich alle die 355 Hermann'schen Isomeriefälle zur Verfügung hätte, so würde ich im Stande sein, Hermann auf die zweimal genommene aufmerksam zu machen.

<sup>1)</sup> Die Bindung jener Seitengruppen, die in Isomeren vorkommen, ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$  . . .), ist in meiner ersten Mittheilung erörtert.

**588. Marie von Manassein: Zur Frage von der alkoholischen Gährung ohne lebende Hefezellen.**

(Eingegangen am 18. December.)

Am 9. April 1871 habe ich meine Arbeit über die alkoholische Gährung in deutscher Sprache geschrieben. Das Hauptresultat dieser Arbeit wurde von mir in folgenden Worten ausgedrückt: »Auf Grund aller dieser Versuche halte ich mich für berechtigt, zu behaupten, dass lebende Hefezellen zur alkoholischen Gährung nicht nothwendig seien. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass das spezifische Ferment der alkoholischen Gährung in der lebenden Hefezelle und in einigen Schimmelarten ebenso wie das Emulsin in den süßen Mandeln gebildet werde.«

Demgemäss betrachte ich also die alkoholische Gährung nicht als einen physiologischen, sondern als einen chemischen Process; und wie, unabhängig vom Organismus, Amygdalin durch Emulsin sich zerlegen lässt, so muss, nach meiner Auffassung, auch das vom Heforganismus getrennte Alkoholferment den Zucker in Kohlensäure und Alkohol spalten.

Diese Abscheidung des Fermentes ist von mir nicht versucht worden. Ich begnügte mich mit folgenden Nachweisen:

1. dass die bei Ausschluss atmosphärischer Keime im Experiment verwendete Hefe alkoholische Gährung hervorrief, und
2. dass die Hefe, welche diese Gährung hervorbrachte, vollkommen getödtet war.

Das Auftreten der alkoholischen Gährung leitete ich einerseits aus der Entwicklung von Kohlensäure, andererseits aus einer Reihe von Reactionen auf Alkohol ab.

Da ich stets nur mit kleinen Quantitäten getödteter Hefe und kleinen Mengen von Gährflüssigkeit arbeitete, was einerseits durch die Art meiner Sterilisierungsmethode gefordert wurde, andererseits im Interesse der Sicherheit der nach Schluss jedes Gährungsversuches vorgenommenen mikroskopischen Untersuchung gelegen war, so musste ich darauf verzichten, den Alkohol in Substanz darzustellen. —

Diese meine Arbeit wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wiesner in Wien ausgeführt und in seinem Werke: Mikroskopische Untersuchungen, Stuttgart 1872 (abgeschlossen 1. September 1871), S. 116—128, veröffentlicht. Meine Abhandlung hat die Aufmerksamkeit von J. Liebig auf sich gezogen, der mir brieflich vorschlug, meine Untersuchung in seinem Laboratorium weiterzuführen. Leider haben mich Familienverhältnisse abgehalten, dieser ehrenvollen Einladung zu folgen.

Der hier vorgebrachte Hinweis auf eine vor sechsundzwanzig Jahren veröffentlichte Abhandlung wurde veranlasst durch eine vom 9. Januar 1897 datirte Mittheilung des Hrn. Prof. Eduard Buchner<sup>1)</sup>, in welcher gesagt wird: »Eine Trennung der Gährwirkung von den lebenden Hefezellen ist bisher nicht gelungen: im Folgenden sei ein Verfahren beschrieben, welches diese Aufgabe löst.«

Niemand kann mehr als ich die geistvolle Methode des Hrn. Buchner bewundern, welche es ihm ermöglichte, das Alkoholferment von der Hefe zu trennen und in einem einfachen Lösungsgemisch von Ferment und Rohrzucker Gährung hervorzubringen. Allein das Wichtigste der ganzen Frage, dass nämlich die alkoholische Gährung nicht, wie durch Pasteur bewiesen zu sein schien, ein physiologischer, sondern ein blosser chemischer Process ist, wurde von mir vor bereits mehr, als einem Vierteljahrhundert gefunden.

Zum Schlusse habe ich nur zu bemerken, dass eine längere Reise, von welcher ich erst kürzlich zurückkehrte, das verspätete Erscheinen dieser Notiz verursachte.

St. Petersburg, Ende November 1897.

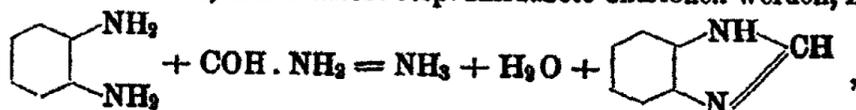
539. St. v. Niementowski: Neue Methoden der Darstellung der Anhydroverbindungen.

(IV. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen<sup>2)</sup>.)

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 1. März 1897.]

(Eingegangen am 20. December.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher die Amide der Fettsäuren und besonders das Formamid mit Anthranilsäuren unter Bildung von  $\delta$ -Oxychinazolinderivaten reagiren<sup>3)</sup>, war es von Interesse, auch andere aromatische Orthoverbindungen, z. B. das *o*-Amidophenol und *o*-Phenylendiamin nach dieser Richtung zu untersuchen. Es war wahrscheinlich, dass Oxazole resp. Imidazole entstehen werden, z. B.



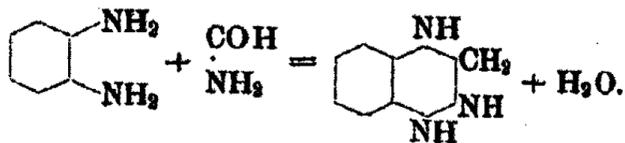
andererseits aber auch möglich, dass hier ähnlich wie bei  $\delta$ -Oxychinazolinsynthesen das Stickstoffatom des Acidylamids an der Bildung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 715; 20, 1874; 25, 860.

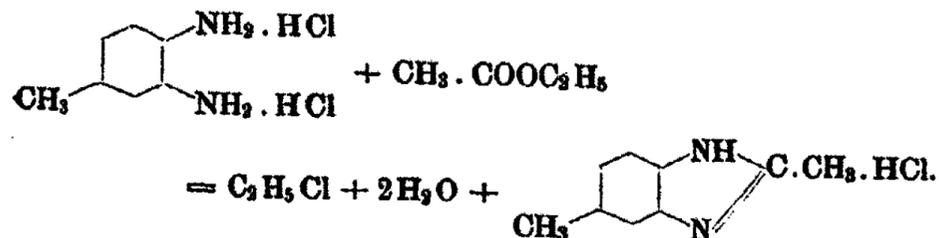
<sup>3)</sup> St. v. Niementowski, Journ. für prakt. Chem. 51, 564.

des neuen Ringes im Condensationsproducte theilnehmen werde, z. B. im Sinne folgender Gleichung:



Das Experiment entschied für erstere Auffassung und lieferte ein umfassendes Material zum Vergleiche des verschiedenartigen Verlaufes der Reactionen bei Säureamiden und Anthranilsäuren einerseits, Säureamiden und *o*-Amidophenolen resp. salzsauren *o*-Diaminen andererseits. In dieser Hinsicht sind die Ergebnisse der quantitativ durchgeführten Versuche besonders interessant. Wie ich an anderer Stelle (Journ. f. prakt. Chem. 1. c.) gezeigt habe, sind die Ausbeuten an  $\delta$ -Oxychinazolinen desto schlechter, je höher molekular das Amid war; die Bildung der Imidazole gelingt dagegen fast gleich leicht beim Formamid wie beim Propionamid, ja sogar das Benzamid liefert in guter Ausbeute das entsprechende Imidazol.

Nachdem der Einwirkungsmodus der Säureamide festgestellt war, wurde zu Estern übergegangen. Diese liefern im Rohr unter Druck mit chlorwasserstoffsäuren *o*-Diaminen erhitzt ebenfalls Imidazole, z. B.:



Gegen Erwarten erfolgt hier keine gleichzeitige Substitution des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch das Alkyl des bei der Reaction auftretenden Chloralkyls.

Ehe zur Schilderung des experimentellen Materials übergegangen wird, soll auf zwei analoge Gebiete berührende Abhandlungen hingewiesen werden.

Im Jahre 1883 studirte Werner Kelbe<sup>1)</sup> die Einwirkung der Säureamide auf aromatische Amine, wodurch Säureanilide entstehen, und stellte dabei fest, dass die Reaction um so langsamer verläuft, je grösser das Molekül des angewandten Säureamids ist.

In letzter Zeit beschrieben Rich. Meyer und Alb. Seeliger<sup>2)</sup> die Einwirkung von Oxalester auf *o*-Phenylen-, *o*-Tolaylen-Diamin u. dgl., wobei u. A. Chinoxalinderivate isolirt wurden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1199.

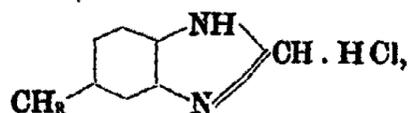
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2640.

*o*-Amidophenol und Formamid

geben in äquimolekularem Verhältniss der trocknen Destillation unterworfen das von Ladenburg<sup>1)</sup> beschriebene Benzoxazol, Schmp. 30°, in befriedigender Ausbeute.

*m-p*-Toluyldiamin-chlorhydrat und Formamid.

19.5 g des Salzes wurden mit etwas mehr, als der theoretisch berechneten Menge Formamid (ca. 7 g) im Metallbade unter Umrühren so lange erhitzt, als noch grössere Mengen der Dämpfe entwichen. Der harte Kuchen wurde mit Wasser ausgekocht, welches das gebildete Salz des Imidazols,



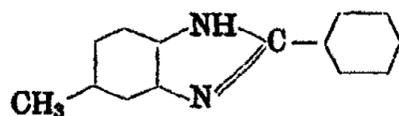
aufnimmt, und mit Lauge die Base in Freiheit gesetzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Benzol schmolz sie übereinstimmend mit den Angaben von O. Fischer<sup>2)</sup>, Bamberger und Berlé<sup>3)</sup>, und entgegen den Angaben von Ladenburg<sup>4)</sup> bei 114°. Ausbeute: fast theoretisch.

*m-p*-Toluyldiamin-chlorhydrat und Acetamid.

Aus 19 g des Salzes und 6 g Amid wurden nach 4-stündigem Erhitzen im Kolben auf 180°, Auflösen der Schmelze in Wasser und Alkalisiren, 95 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute an längst bekanntem Hobrecker'schen Aethenyltoluyldiamin, Schmp. 200—202°, erhalten.

*m-p*-Toluyldiamin-chlorhydrat und Benzamid.

Unter gleichen Bedingungen condensirt (auf 6 g des Salzes, 4 g Amid) und mit Alkohol bei Gegenwart von Lauge erschöpft, lieferten diese Körper das bei 240° schmelzende



$\beta$ -Phenyl-*m*-tolimidazol. Ausbeute ca. 70 pCt. Die letzten Mutterlaugen enthielten etwas Toluyldiamin, Schmp. 88°.

Ausser diesen seit längerer Zeit bekannten Anhydroverbindungen wurden in ähnlichen Condensationsprocessen noch einige neue Körper dargestellt, die um so grösseres Interesse verdienen, als sie alle zu den *o*-Amido-Imidazolen gehören. Diese Reihe erweckt wegen ihrer

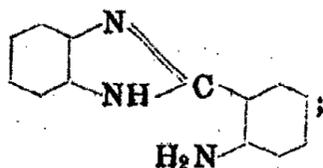
<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1124.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 273, 322.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 644.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 10, 1123.

Ähnlichkeit mit *o*-Diaminen besondere Aufmerksamkeit; ich war somit nicht wenig erfreut, als mir durch Condensation der chlorwasserstoffsäuren *o*-Diamine mit *o*-Amido-Benzamid und *o*-Amido-*p*-toluylamid die Darstellung von vier neuen Amidoimidazolen in guter Ausbeute gelang. Die Körper leiten sich vom Typus des ( $\beta$ )-*o*-Amidophenylbenzimidazols ab,



sie enthalten die Amidogruppe in dem Phenylradical, welches das  $\beta$ -Wasserstoffatom des Imidazolringes substituiert. Einige meiner Verbindungen sind isomer mit den von Eug. Lellmann und Rich. Hailer<sup>1)</sup> beschriebenen Amidinen. Sie lassen sich auch analog jenen durch Reduction der *o*-Nitrobenzoyl-*o*-nitranilide darstellen, jedoch nur unter bestimmten Bedingungen, mit deren Feststellung ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Hrn. Kozakowski beschäftigt bin. Durch Condensation der freien *o*-Diamine mit Anthranilsäure, oder der salzsauren *o*-Diamine mit dem Ammoniumsalz der Anthranilsäure konnten keine Imidazole erhalten werden; als Product treten hier röthlich violette, noch nicht näher erforschte, in concentrirter Schwefelsäure mit indigo-blauer Farbe lösliche Farbstoffe auf, welche als Nebenproducte auch bei der Reaction der chlorwasserstoffsäuren *o*-Phenylendiamine mit *o*-Amidobenzamid und *o*-Amido-*p*-toluylamid entstehen.

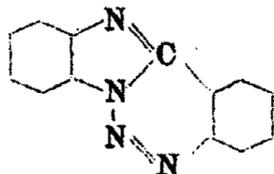
Die in Folgendem näher beschriebenen *o*-Amidoimidazole sind farblose, schön krystallisirte, in organischen Lösungsmitteln meist leicht lösliche Körper, von basischem Charakter. Auffallender Weise sind sie, ähnlich den von Claus und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> in den letzten Jahren vielfach untersuchten Amidochinolinen, meist einsäurige Basen, deren chlorwasserstoffsäure Salze in weingeistigen Lösungen sich weder mit Platin- noch mit Gold-Chlorid zu Doppelsalzen verbinden. Nur das einfachste *o*-Amidophenylbenzimidazol gab ein zweisäuriges Chlorhydrat und in stark salzsaurer Lösung ein Platinsalz.

Die *o*-Amidoimidazole werden in weingeistig-salzsäuren Lösungen durch Alkalinitrite in gelbe Azoimide übergeführt, die noch theilweise

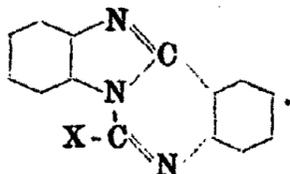
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2759.

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. 48, 146, 259, 278.

den Charakter wahrer Diazoverbindungen besitzen. Die Untersuchung dieser neuen Körperklasse, deren erstes Glied der Formel



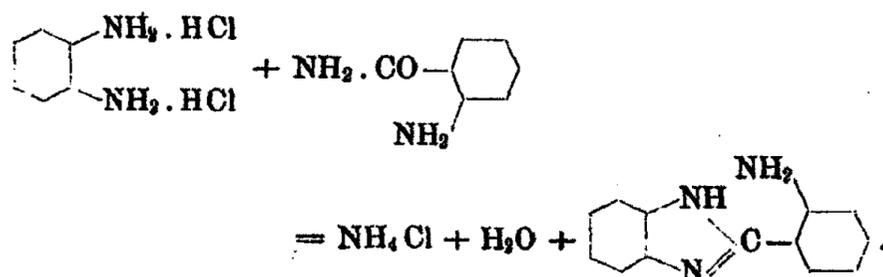
entspricht, ist schon abgeschlossen und soll demnächst an dieser Stelle publicirt werden. Ebenso hat das Studium der Einwirkung organischer Säuren, resp. ihrer Anhydride oder Chloride, des Harnstoffes und dergl. Körper, auf *o*-Amidoimidazole zu dem interessanten Ergebniss geführt, dass hier neue Ringschliessung eintritt im Sinne folgender Formel:



Zahlreiche Körper dieser Art sind auch schon dargestellt worden.

*o*-Phenylendiamin-chlorhydrat und *o*-Amidobenzamid.

Nach vielen Versuchen hat sich ergeben, dass zur Darstellung des ( $\beta$ )*o*-Amidophenylbenzimidazols aus *o*-Phenylendiaminchlorhydrat



und *o*-Amidobenzamid sich am besten folgendes Verfahren eignet: Aequimolekulare Mengen beider Componenten, z. B. 18.1 g des Diaminsalzes und 12.4 g Amid, erhitzt man innig gemischt im Kolben in Metallbade auf ca. 190°, 3 Stunden lang. Die anfangs halbflüssige, stark schäumende, zuletzt harte, grünlich gefärbte Masse wird nach dem Erkalten mit ca. 100 ccm siedenden Wassers erschöpft. Die alkalisirte wässrige Lösung ergiebt ein minderwerthiges Product. Die Hauptmenge der Anhydrobase verbleibt als salzsaures Salz im festen Extractionsrückstande und muss behufs Isolirung im Mörser mit starker Lauge verrieben und in siedendem Alkohol gelöst werden. Diese Operationen sind von schönem Farbenspiel begleitet, die bläulichen

Massen des salzsauren Rückstandes werden auf Zusatz von Lauge intensiv roth und zeigen eine prächtige, leuchtend rothe Fluorescenz, die vom als Nebenproduct auftretenden Farbstoff herrührt. Die Entfernung des Farbstoffes aus dem farblosen Amidoimidazol kann durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol oder durch Ausfällen des Farbstoffes mit siedendem Wasser aus ziemlich verdünnter, alkoholischer Lösung des Rohproductes erzielt werden. Bei Anwendung der eingangs erwähnten Gewichtsverhältnisse nimmt man zweckmässig ca. 300 ccm Alkohol zur Lösung der Basen, versetzt diese mit ca.  $\frac{1}{2}$  Liter siedenden Wassers und filtrirt schnell. Am Filter verbleibt fast die ganze Menge des Farbstoffes, die Filtrate liefern das *o*-Amidophenylbenzimidazol, welches nach mehrmaligen Krystallisationen aus Alkohol vollkommen weiss und constant schmelzend erscheint. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. der theoretischen.

$C_{13}H_{11}N_3$ . Ber. N 20.09. Gef. 19.95.

Zur Entfernung der anorganischen Körper, die den ersten Krystallisationen der Base anhaften, wird diese zweckmässig mit heissem Wasser ausgewaschen. In den letzten alkoholischen Mutterlaugen findet man bei manchen Darstellungen einen höher, gegen 250—260°, schmelzenden Körper von intensiv gelber Farbe, dessen Menge jedoch so gering war, dass er rein nicht erhalten werden konnte. Mehrmals war ein höherschmelzender Körper in perlmutterglänzenden Blättern beobachtet worden, doch auch in zur näheren Untersuchung unzureichender Menge. Es muss demnach vorläufig unentschieden bleiben, ob diese beiden Formen der Nebenproducte identisch oder verschieden waren, und welchen Umständen sie ihre Entstehung verdankten.

Reines ( $\beta$ ) *o*-Amidophenylbenzimidazol krystallisirt in farblosen, in dickeren Massen weiss erscheinenden, monoklinen, flachen Säulchen, vom Schmp. 211°. Es ist leicht löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, bedeutend schwerer löslich in Benzol und Aether; sehr schwer löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Löslich in Mineralsäuren, Essigsäure und dergl., unlöslich in Alkalien.

Chlorhydrat,  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2 HCl$ , Prismen, in siedendem Alkohol und in Wasser sehr schwer löslich. Schmilzt unter Aufschäumen bei 275°.

$C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2 HCl$ . Ber. Cl 25.12. Gef. 24.83.

Platindoppelsalz,  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$ . Auf Zusatz von Platinchlorid zur siedenden, concentrirt-salzsauren Lösung der Base entsteht ein schmutzig-brauner, aus Nadeln bestehender Niederschlag, von welchem abfiltrirt wurde (Fraction I); das Filtrat gab beim Erkalten weitere Ausscheidung (Fraction II) eines gelben Salzes, in Form von Nieren, welches keinen Schmelzpunkt besass, sondern von

250 — 280° sich schwärzte. Die erste, dunkler gefärbte Fraction zeigte viel zu hohen Plattingehalt, sie enthielt freies Metall, entstanden in Folge der reduirenden Einwirkung der Base. Die zweite Fraction gab richtige Zahlen, zersetzte sich aber ebenfalls unter Abscheidung von freiem Metall bei dem Versuche des Umkrystallisirens aus angesäuertem Wasser.

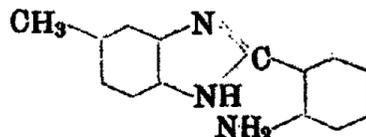
$C_{13}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 31.45. Gef. 31.35, 33.77, 33.93.

*m-p*-Toluylendiamin-chlorhydrat und *o*-Amidobenzamid.

Durch zweistündiges Erhitzen einer innigen Mischung aus 19.5 g Toluylendiaminchlorhydrat und 12.4 g *o*-Amidobenzamid im Kolben im Metallbade auf 180° entstand eine grünliche Schmelze, welche, mit Alkohol unter Zusatz von Natronlauge siedend extrahirt, sofort eine reine, nur schwach gelblich gefärbte Krystallisation der neuen Base ergibt, welche, von der Mutterlauge abgesaugt und mit Wasser zur Entfernung der Alkalien ausgewaschen, für die meisten Versuche genügend rein ist. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper von constantem Schmp. 189°, in perlmutterglänzenden, sechseitigen Blättern krystallisirt. Die Ausbeute an erstem, reinem Producte beträgt ca. 55 pCt. der theoretischen. In den Mutterlauge verbleibt ein brauner, noch nicht näher untersuchter Körper. Ein in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslicher Farbstoff entsteht hier nicht.

$C_{14}H_{13}N_3$ . Ber. N 18.83. Gef. N 18.67.

Es fehlen Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen den beiden, für diese Verbindung theoretisch möglichen Formeln:

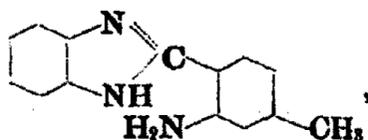


eines ( $\beta$ )-*o*-Amidophenyl-*p*- (resp. *m*-)tolimidazols.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich denjenigen des *o*-Amidophenylbenzimidazols.

*o*-Phenylendiamin-chlorhydrat und *o*-Amido-*p*-toluylamid.

Aus äquimolekularen Mengen obiger Componenten wurde bei ca. 200° das ( $\beta$ )-*o*-Amido-*p*-tolylbenzimidazol,



dargestellt und auf ähnlichem Wege wie der einfachste dieser Körper isolirt. Auch hier beobachtet man die Bildung eines in Schwefelsäure

mit blauer Farbe löslichen Nebenproductes, von welchem die Amidoanhydrobase durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle getrennt wurde.

$C_{14}H_{13}N_3$ . Ber. C 75.84, H 5.83, N 18.83.

Gef. » 75.35, » 7.01, » 18.85.

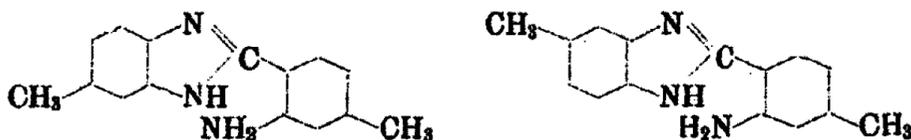
Das ( $\beta$ )*o*-Amido-*p*-tolyl-benzimidazol krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern, aus Toluol in Nadeln, vom Schmp. 203°. Es ist leicht löslich in kaltem Aceton und Eisessig, in siedendem Alkohol und Toluol, sehr schwer löslich in Aether, praktisch unlöslich in Wasser. Mit Mineralsäuren bildet es Salze, von denen das Nitrat in Wasser leicht löslich, das Chlorhydrat und Sulfat schwer löslich sind; die beiden letzteren sind leichter löslich in Alkohol. Das Imidazol ist in Alkalien und in Ammoniak unlöslich.

Chlorhydrat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ . Graues Krystallpulver vom Schmp. ca. 272°.

$C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl$ . Ber. Cl 13.68. Gef. Cl 12.75.

*m-p*-Toluyldiaminchlorhydrat und *o*-Amido-*p*-toluylamid.

Das in glatter Reaction entstehende Product kann nach einer der folgenden Structurformeln



zusammengesetzt sein. Es krystallisirt aus Alkohol in Stäbchen vom Schmp. 188°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei dem ( $\beta$ )*o*-Amido-*p*-tolyl-benzimidazol.

$C_{15}H_{15}N_3$ . Ber. N 17.72. Gef. N 18.22.

Chlorhydrat,  $C_{15}H_{15}N_3 \cdot HCl$ , krystallisirt aus Alkohol in braunen Blättchen.

$C_{15}H_{15}N_3 \cdot HCl$ . Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 11.49.

*o*-Amidophenol und Acetessigester.

Ueber die Condensation von Acetessigester mit *o*-Amidophenol existirt in der Literatur eine Mittheilung von A. Hantzsch<sup>1)</sup> vom Jahre 1883, in welcher eine durch viertelstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen beider Componenten dargestellte Anhydroverbindung von der Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ NH \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle \cdot COOC_2H_5$  beschrieben ist.

Drei Jahre später, ohne diese Arbeit zu kennen, untersuchte ich dieselbe Reaction. Da ich unter anderen Bedingungen arbeitete, erhielt ich abweichende Resultate. Ich kochte 20 g *o*-Amidophenol mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1948.

30 g Acetessigester 18 Stunden lang am Rückflusskühler; durch fractionirte Destillation erhielt ich, neben Essigester und Wasser, Fractionen vom Sdp. 100–190° und 190–240°. Die erste Fraction gab, nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Alkohol, Krystallisationen des bei 202.5–203.5° schmelzenden *o*-Acetamidophenols<sup>1)</sup>.

$C_8H_9NO_2$ . Ber. C 63.58, H 5.96, N 9.27.

Gef. » 62.91, » 5.99, » 9.84.

Die zweite Fraction enthielt, neben etwas unverändertem *o*-Amidophenol, das  $\beta$ -Methylbenzoxazol (Aethenylamidophenol).

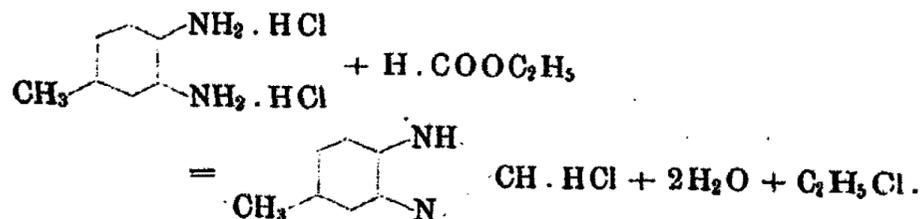
$C_8H_7NO$ . Ber. C 72.17, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 72.93, » 5.78, » 10.19.

Ich will an dieser Stelle nicht näher auf das theoretische Interesse dieser Versuche eingehen und verweise diesbezüglich auf analoge Beobachtungen von Ladenburg und Rügheimer<sup>2)</sup> und O. N. Witt<sup>3)</sup>.

#### *m-p*-Toluyldiamin-chlorhydrat und Aethylformiat.

Erhitzt man äquimolekulare Mengen dieser Substanzen im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden lang auf 225°, so findet man im Rohrinhalt, neben röthlich gefärbtem, salzsaurem *m*-Tolimidazol, bedeutende Mengen von Chloräthyl, welches beim Oeffnen des Rohres unter starkem Druck entweicht. Die Reaction verlief fast quantitativ nach der Gleichung



Es wurden nämlich, nach dem Alkalisiren und Uebertreiben mit Wasserdampf einer geringen Menge des unveränderten Diamins aus dem Destillationsrückstande, 84 pCt. an freiem, bei 113–115° schmelzendem Imidazol gewonnen.

Es ist höchst auffallend, dass das Chloräthyl keine substituierende Wirkung ausübte; es war offenbar daran verhindert durch gleichzeitig entstehende Wassermolekeln.

#### *m-p*-Toluyldiamin-chlorhydrat und Aethylacetat.

Parallel mit dem vorigen Versuche erhitzte ich in demselben Ofen 9.7 g Diaminchlorhydrat und 4.5 g Essigester. Trotz gleicher Bedingungen war das Reactionsproduct wesentlich verschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1526. Nach Ladenburg schmilzt der Körper bei 201°. Man vergleiche auch H. N. Morse, diese Berichte 11, 232.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 953.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2977.

Im Rohr herrschte nur geringer Druck, also wahrscheinlich wurde das Chloräthyl im eingeschlossenen System zur Aethylierung verbraucht, vielleicht zur Bildung äthylirter Diamine, die jedoch in reinem Zustande nicht isolirt wurden. Nach dem Alkalisiren und Abtreiben des Diamins im Wasserdampfstrom verblieb eine durch rothe Substanzen stark verunreinigte Base, welche durch trockne Destillation nur 1 g an reinem Aethenyldiamidotoluol, Schmp. 200°, ergab. Diese schlechte Ausbeute weist darauf hin, dass Ester höher molekularer Säuren zu den Synthesen der Imidazole nicht verwendet werden dürfen; nur von den Formiaten und verschiedenen *o*-Diaminchlorhydraten können günstige Resultate erwartet werden.

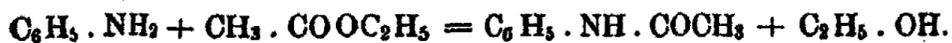
Lemberg. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

540. St. v. Niementowski: Ueber die Einwirkung der Ester auf aromatische Amine.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 1. März 1897.]

(Eingegangen am 20. December.)

Ueber den in der Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich in der Literatur nur im Jahresberichte f. Chemie v. J. 1887, S. 1535, das Referat einer Arbeit von E. Hjelt gefunden, welches den begünstigenden Einfluss von metallischem Natrium auf die Bildung von Säureaniliden aus Estern und Anilin behandelt. Nach meinen, in der vorhergehenden Mittheilung dargelegten Untersuchungen entstehen durch Einwirkung von Estern auf salzsaure *o*-Diamine und *o*-Amidophenole die Imidazole resp. Oxazole, Körper die als Condensationsproducte der primär gebildeten Acidylamine gedacht werden können. Dieses Resultat stimmte mit Beobachtungen von Hjelt überein; umsomehr überraschte es mich, als bei einem mit salzsaurem Anilin und Ester angestellten Versuch an Stelle des gehofften Acidylamins alkyirte Aniline entstanden. Ich untersuchte somit von neuem die Einwirkung von Anilin auf Essigester, was wahrscheinlich seiner Zeit schon von Hjelt geschehen ist, und fand die Resultate dieses Forschers bestätigt. Sowohl bei äquimolekularem Verhältniss der Componenten, als auch bei Anwendung von 2 Mol. Ester auf 1 Mol. Anilin, verläuft die Reaction im Rohr bei 200–220° im Sinne der Gleichung:

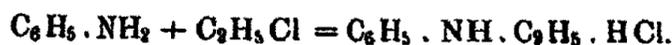
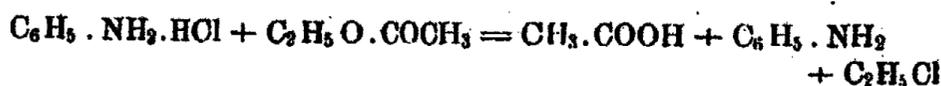


Indess ist die Sachlage total verschieden bei den mit salzsaurem Anilin angestellten Versuchen.

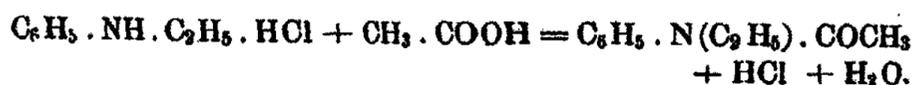
Als 13 g dieses Salzes mit 9 g Aethylacetat im zugeschmolzenen Rohr drei Stunden lang auf 225° erhitzt wurden, entstand eine Krystallmasse, welche, auf übliche Weise verarbeitet, Fractionen ergab, die neben geringen Mengen von unverändertem Anilin, als Hauptproduct Aethylanilin und etwas Diäthylanilin enthielten. Die Basen wurden als Acetanilid, Acetäthylanilid und als Nitrosodiäthylanilin isolirt. Die Reaction erscheint somit als eine Alkylierung,



die möglicher Weise in zwei Phasen zerfällt:



Die als Product gleichzeitig sich ausscheidende Essigsäure kann keine Acetylierung des schon alkylirten Amins bewirken; ihr tritt die stärkere Salzsäure entgegen:



Zweifellos ist dies eine umkehrbare Reaction, jedoch mit dem Gleichgewichtszustande, der fast vollkommen dem auf der linken Seite der Gleichung dargestellten Systeme entspricht.

Die Reaction ist allgemein; aus äquimolekularen Mengen des salzsauren Anilins und Aethylformiats entstanden, nach dreistündigem Erhitzen auf 225°, Aethylanilinchlorhydrat und die Zersetzungsproducte der Ameisensäure, das Kohlenoxyd und Wasser. Gleiche Gewichtstheile Anilinchlorhydrat und Amylacetat ergaben nach 5-stündigem Erhitzen auf 225° Amylanilinchlorhydrat und Essigsäure. Die Reactionen verlaufen auch bei niederen Temperaturen (z. B. bei 150°), doch ist das Erhitzen unter Druck wenigstens für Aethylacetat erforderlich; vielleicht würde die Alkylierung mittelst hochsiedender Ester schon bei gewöhnlichem Druck gelingen.

Auf den ersten Blick schien es wahrscheinlich, dass in Folge des schützenden Einflusses, welchen die in der Reaction entstehende Essigsäure auf das Wasserstoffatom der Amidogruppe ausüben dürfte, nur secundäre Amine entstehen werden; in den Reactionsproducten wurden aber auch tertiäre Amine, allerdings in untergeordneter Menge, aufgefunden. Analog konnten keine chemisch reinen, tertiären Amine durch Erhitzen der salzsauren Amine mit zwei Molekeln Ester dargestellt werden. Der Verlauf dieser Alkylierungsmethode entspricht demnach, was die Natur und Reinheit der Producte anbetrifft, dem in der Technik seit Jahren angewandten Verfahren und bietet in dieser

Hinsicht keine Vortheile; als interessantes Ergebnis meiner Versuche muss aber das total verschiedene Verhalten der freien aromatischen Amine und ihrer Chlorhydrate gegenüber den Estern besonders hervorgehoben werden.

Lemberg, Techn. Hochschule. Laborat. für allgemeine Chemie.

541. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser.

(Eingegangen am 15. December.)

I. Cadmiumdoppelchloride.

Durch die Bemühungen van't Hoff's, seiner Mitarbeiter und Anderer sind die Gesichtspunkte, unter welchen das Verhalten der Doppelsalze gegen Wasser zu beurtheilen ist, in neuerer Zeit klar gestellt; insbesondere wurden die wichtigen Begriffe der Uebergangstemperatur und des Umwandlungsintervalls in einer Reihe von Arbeiten theoretisch festgelegt und an einer Zahl typischer Beispiele experimentell erläutert<sup>1)</sup>. Es erschien mir nun von einem gewissen Interesse, eine grössere Reihe von Doppelsalzen, insbesondere auch solche, welche aus zwei Componenten sich in verschiedenen molekularen Verhältnissen bilden können, nach diesen Richtungen hin zu prüfen, um so über Art und Umfang der Zersetzlichkeit, welche die bekannteren Verbindungen dieser Klasse im Allgemeinen gegen Wasser aufweisen, wenigstens einen Ueberblick zu gewinnen. Allerdings finden sich in der Literatur vereinzelt Bemerkungen über einen derartigen Zerfall von Doppelsalzen; diese Angaben sind jedoch meist unzulänglich und widerspruchsvoll, häufig auch, wie sich bereits aus dem Folgenden ergibt, direct unzutreffend. Erst nach einer erneuten umfangreicheren Durcharbeitung des Materials wird sich vielleicht der wichtigen Frage näher treten lassen, in welchem Zusammenhang die Wasserzersetzlichkeit der Doppelsalze mit ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Natur ihrer Componenten steht; als kleinen Beitrag zu den Grundlagen einer solchen Untersuchung gebe ich nachstehend einige an einer Anzahl von Cadmiumdoppelchloriden gemachte Beobachtungen. —

<sup>1)</sup> S. hierzu van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, Leipzig 1897, woselbst auch ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

Zur Untersuchung wurden die Doppelsalze des Cadmiumchlorids mit Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  und  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$ <sup>1)</sup>, mit Kaliumchlorid,  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$  und  $4(\text{KCl}) \cdot \text{CdCl}_2$ <sup>2)</sup>, mit Baryumchlorid,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>4)</sup>, mit Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup>, herangezogen. Alle diese Salze sind, mit Ausnahme der Kalium- und Ammonium-Verbindungen, welche bereits früher von Croft<sup>6)</sup> dargestellt, jedoch nur wenig eingehend, zum Theil unrichtig beschrieben waren, durch von Hauer zuerst bekannt geworden; aus gelegentlichen Bemerkungen dieses Autors liess sich bereits auf eine gewisse Zersetzlichkeit der fraglichen Körper schliessen. — Die Herstellung des Materials gelang ohne besondere Schwierigkeiten; die Prüfung auf Vorhandensein und Art des Zerfalls erfolgte im Hinblick auf den oben erwähnten, mehr orientirenden Charakter der Untersuchung in der Hauptsache so, dass mit den reinen Doppelsalzen Löslichkeitsbestimmungen bei wechselnden Temperaturen ausgeführt und durch Analyse der Lösung (und event. der Bodenkörper) neben der Menge des gelösten Salzes auch das Atomverhältniss der in demselben enthaltenen Elemente ermittelt wurde.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen schüttelte man die einen guten Ueberschuss des Salzes enthaltenden Kolben in einem grossen, durch einen Thermoregulator auf constanter ( $\pm 0.2^\circ$ ) Temperatur erhaltenen Wasserbade vermittelst einer Turbine drei Stunden lang; zur Analyse dienten mit einer Landolt'schen<sup>7)</sup> Wäagepipette entnommene Proben der entstandenen Lösung im Gewichte von ca. 4 g. Das Chlor wurde in diesen Proben stets nach Volhard's Methode titirt, das Baryum als Sulfat bestimmt, Ammonium nach vorheriger Destillation alkalimetrisch, Cadmium endlich auf elektrolytischem Wege<sup>8)</sup> ermittelt. Mit Ausnahme der im Folgenden mit \*

<sup>1)</sup> von Hauer, Wiener Ac. Ber. 13, 450, 1854.

<sup>2)</sup> Ders., a. gl. O. 15, 33, 1855.    <sup>3)</sup> Ders., a. gl. O. 15, 36, 1855.

<sup>4)</sup> Ders., a. gl. O. 17, 333, 1855.    <sup>5)</sup> Ders., a. gl. O. 17, 344, 1855.

<sup>6)</sup> Croft, Philos. Magaz. (3) 21, 356, 1842.

<sup>7)</sup> Abbildung Zeitschr. physik. Chem. 5, 101. [1890].

<sup>8)</sup> Behufs Elektrolyse des Cadmiums benutzte ich die vor längerer Zeit von Beilstein und Jawein (diese Berichte 12, 446, 759, [1879]) empfohlene Methode der Abscheidung aus Cyankaliumlösung, welche, wie ich mich an einer grösseren Reihe vergleichender, gelegentlich einer anderen Arbeit unternommener Cadmiumbestimmungen überzeugen konnte, gegenüber den anderen Verfahren sehr zuverlässige und übereinstimmende Resultate liefert. Die Verf. machen keine Angabe über die Stärke des Stromes; nach meinen Erfahrungen genügt ein Strom von  $N.D_{100} = 0.03 - 0.05$  Amp., der nach einem Einwirken über Nacht das gesammte Metall absolut fest haftend und silberweiss ausfällt. — Bei der Trennung des Baryums vom Cadmium durch Aus-

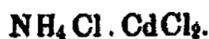
bezeichneten Werthe, welche aus den Bestimmungen für die beiden anderen Componenten berechnet wurden, sind sämmtliche die gefundene Zusammensetzung angegebenden Zahlen die Resultate directer Bestimmung.

In den Löslichkeitstabellen endlich bedeutet:

P die in 100 g der entstandenen Lösung enthaltenen Gramme,

S die von 100 g Wasser gelösten Gramme,

S<sub>M</sub> die von 100 Molekülen Wasser gelösten Moleküle wasserfreien Salzes.



Krystallsystem: rhombisch [H. Traube, s. u.].

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist von v. Hauer angegeben als  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ; in Wirklichkeit krystallisirt dasselbe jedoch, wie ich fand, wasserfrei.

	Berechnet für $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$			Gefunden	Berechnet für $\text{NH}_4 \cdot \text{CdCl}_2$ $\cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$		Gefunden [v. Hauer]	
	I.	II.	III.		I.	II.		
Cd	47.33	47.36	47.45	47.59 pCt.	45.68	46.35	45.94 pCt.	
Cl	45.02	45.11	45.09	45.15 »	43.31	44.70	44.63 »	

Auch die directe Wasserbestimmung, welche v. Hauer anscheinend gar nicht versucht hat, steht hiermit im Einklang. Es erlitten, bei mehrstündigem successivem Erhitzen auf 120° und zur Gewichtsconstanz:

einen Gewichts- verlust von nur $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Gewichtsconstanz:		
	I.	II.	III.
} 0.0064 0.0096 0.0036 » , während für Verlust sich hätte einstellen müssen.	6.6298	9.3872	4.7452 g krystallisirten Salzes
	0.2433	0.3444	0.1741 »

fällen des ersteren als Sulfat trat der kleine Uebelstand auf, dass unter Umständen, trotz mehrfachem Auskochen des Barytniederschlags, eine geringe Menge Cadmium in demselben absorbirt blieb; die Zahlen für Baryum fielen dann leicht etwas zu hoch aus, ohne dass jedoch hierdurch das Resultat hätte getrübt werden können. Zur Analyse der Magnesiumverbindung hielt ich bei der elektrolytischen Ausfällung des Cadmiums das Magnesium durch Zusatz von Salmiak in Lösung; da diese Trennung des Cadmiums vom Magnesium, soviel mir bekannt, sonst noch nicht ausgeführt wurde, so mögen einige Beleganalysen hier folgen. Bestimmte Mengen gut krystallisirtes, analysirtes  $4(\text{KCl}) \cdot \text{CdCl}_2$  in 150 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit  $\text{MgCl}_2$  0.2 g,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.6 g, KCN 3 g versetzt, ergaben:

Cadmium	I.	II.
} 0.1401 0.1392	0.1401	0.2802.
	0.1392	0.2801.

Das Verfahren genügt demnach vollständig, besonders in Anbetracht des kleinen Procentgehaltes der in Frage kommenden Verbindung an Magnesium.

Jede Analysenprobe, auch die zur Wasserbestimmung verwendeten, entstammte einer anderen Darstellung.

Die Löslichkeitsversuche ergaben folgendes Resultat:

		Cd	Cl	NH <sub>4</sub>	
Verwendetes Salz	} gefunden	47.59	45.15	—	pCt.
		berechnet für	47.33	45.02	7.65
		NH <sub>4</sub> Cl . CdCl <sub>2</sub>			

Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss Cl: Cd : NH <sub>4</sub>	P		S	Sn
	Cl	Cd	NH <sub>4</sub>		gef.	ber. nach (1)		
2.4 <sup>0</sup>	13.44	14.26	2.24*	3:1.006:0.986	29.94	30.89	42.74	3.25
16.0	15.07	15.82	2.56*	3:0.999:1.003	33.45	33.31	50.26	3.83
41.2	17.46	18.61	2.89*	3:1.014:0.977	38.96	38.71	63.83	4.86
63.8	19.73	20.92	3.34*	3:1.002:0.996	43.99	43.56	78.54	5.98
105.9	23.52	24.70	4.01*	3:0.999:1.002	52.23	52.58	109.33	8.32

$${}^{105.9}_{24}P = 29.88 + 0.2144t \dots (1)$$

Wie aus der Columne der Atomverhältnisse hervorgeht, zersetzt sich innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen das Salz mit Wasser nicht; es befindet sich also ausserhalb seines Umwandlungsintervalles. Die Angabe von v. Hauer (a. a. O.), dass aus der Mutterlauge der Verbindung sich »grosse glänzende Rhomboëder« abscheiden, von der Zusammensetzung des hiernach zu besprechenden  $4(NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ , muss demnach unzutreffend sein. In der That gelangte denn auch, gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge des Salzes (ca. 400 g), beim successiven Verdunsten der Lösung bis zum Schluss, nie eine andere Krystallisation zur Wahrnehmung, als die des ursprünglichen Körpers  $NH_4Cl \cdot CdCl_2$ .

Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. H. Traube ist es mir möglich, die bisher nicht festgestellten krystallographischen Constanten der Verbindung  $NH_4Cl \cdot CdCl_2$  an dieser Stelle anzufügen. Seine Messungen ergaben Folgendes:

»Krystallform: rhombisch. Beobachtete Formen:

$\infty P (110)$	$\infty \check{P} \infty (010)$	$\check{P} \infty (011)$
	Gemessen	Berechnet
110:010	58° 48'	—
010:011	51° 48'	—
110:011	71°	71° 19 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> '
011:0 $\bar{1}$ 1	76° 38'	76° 24'
110:1 $\bar{1}$ 0	62° 22'	62° 24'

Die höchstens 2 mm grossen, sehr dünnen, wasserhellen Kryställchen sind stets im Sinne der Verticalaxe verlängert. Die Flächen der Prismenzonen geben sehr gute Reflexe, während die Brachydomenflächen meist unvoll-

kommen ausgebildet und trichterförmig vertieft sind. Diese unvollkommene Ausbildung der Domenflächen verleiht den Krystallen oft das Aussehen monokliner Krystalle.«



Krystalssystem: hexagonal [Haidinger].

		Cd	Cl	NH <sub>4</sub>
Verwendetes Salz	berechnet für	28.20	53.65	18.14 pCt.
	4 (NH <sub>4</sub> Cl) · CdCl <sub>2</sub>			
	gefunden	28.03	53.40	18.30 »

#### Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung			Atomverhältnisse Cd : Cl : NH <sub>4</sub>
	Cd	Cl	NH <sub>4</sub>	
3.9°	5.75	18.17	7.37	1 : 9.96 : 7.96
16.1	6.96	20.26	7.97	1 : 9.20 : 7.18
40.2	9.91	23.84	8.92	1 : 7.61 : 5.61
58.5	12.50	26.53	9.35	1 : 6.71 : 4.66
112.9	16.66	31.79	10.78*	1 : 6.02 : 4.02
113.9	16.51	32.71	11.30*	1 : 6.26 : 4.26

Man ersieht aus den Zahlen der letzten Columne unmittelbar, dass das Salz sich mit Wasser zersetzt, und dass die Zersetzlichkeit mit sinkender Temperatur ansteigt; bei 112 — 113°, der Siedegrenze der Lösung, hat sich die Zusammensetzung der Lösung beinahe derjenigen des reinen Salzes genähert, mit abnehmender Temperatur reichert sich dieselbe immer mehr an Chlorammonium an. Bis wie weit nun diese Abspaltung des Salmiaks vor sich geht, zeigt ein einfacher Versuch recht elegant. Schüttelt man eine gewisse Menge der grossen derben Rhomboëder der Verbindung 4 (NH<sub>4</sub>Cl) · CdCl<sub>2</sub> mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so löst sich zunächst ein Theil des Salzes klar auf, dann aber nach etwa 1/2 — 1 Minute trübt sich die Flüssigkeit und es fällt ein feiner, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der unter Umständen, je nach der Wassermenge, die Flüssigkeit zum Gestehen bringt. Der Körper kann durch vorsichtiges Abschlämmen leicht von den unten liegenden grossen Krystallen des 4 (NH<sub>4</sub>Cl) · CdCl<sub>2</sub> vollständig getrennt werden; nachdem er durch Absaugen auf Thonplatten von der Mutterlauge möglichst befreit ist, zeigt er nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung der eben besprochenen Verbindung NH<sub>4</sub>Cl · CdCl<sub>2</sub>.

	Berechnet für NH <sub>4</sub> Cl · CdCl <sub>2</sub>	Gegeben		
		I.	II.	III.
Cd	47.83 pCt.	47.12	47.49	47.44 pCt.
Cl	45.02 »	45.27	45.09	44.96 »
NH <sub>4</sub>	7.65 »	8.00	—	— »

Jede Analysenprobe ist durch einen besonderen Versuch gewonnen. Die Uebereinstimmung der Analysen unter einander und mit der Formel schliesst wohl jede Zufälligkeit aus, zudem zeigt sich die feinkrystallinische Abscheidung unter dem Mikroskop völlig einheitlich.

Diese Versuche und die Löslichkeitsbestimmungen sagen jedoch nichts darüber aus, ob bei niedriger Temperatur die Umwandlung in  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  sich bereits vollständig vollzogen hat; dass dieselbe als dann jedenfalls schon ziemlich weit vorgeschritten ist, ergibt sich aus der Zusammensetzung des Bodenkörpers der betreffenden Lösung. Bei  $3^\circ$  nähert sich diese nämlich sehr den Werthen für die Formel  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$ , während umgekehrt bei der Siedegrenze, was sich übrigens schon aus der Analyse der Lösung schliessen lässt, der Bodenkörper der Formel  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  nahe kommt.

		Atomverhältnisse				
		Cd	Cl	$\text{NH}_4$	Cd : Cl : $\text{NH}_4$	
Boden-	} $3.9^\circ$ {	gefunden	46.57	44.95	— pCt.	1 : 3.04 : 1.04
		berechnet für $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	47.33	45.02	7.65 »	1 : 3 : 1
»	} $113.9^\circ$ {	gefunden	28.38	52.49	— »	1 : 5.83 : 3.83
		berechnet für $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$	28.20	53.65	18.14 »	1 : 6 : 4

Die Isolirung der Bodenkörper erfolgte durch rasches Absaugen des Gemisches von Lösung und Salz auf der Pumpe; der Saugtrichter war hierbei von einem Wassermantel umgeben von gleicher Temperatur wie die der Lösung; der Rückstand wurde dann zuerst auf Thonplatten, schliesslich im Trockenschranke getrocknet. — Weitere Versuche zu dieser Frage folgen unten.

Nach diesen Ergebnissen kann nun die von v. Hauer (a. a. O.) gemachte Angabe, »die Rhomboëder  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  in Wasser gelöst, krystallisiren wieder unverändert aus«, in ihrer Allgemeinheit nicht als zutreffend erachtet werden; beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes aus reinem Wasser muss vielmehr zuerst die Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  auftreten. In der That konnten, als bei den ersten Darstellungen des Salzes  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$ , im Vertrauen auf die erwähnte Angabe, ein Umkrystallisiren der reinen Rhomboëder vorgenommen wurde, dieselben zu einem grossen Theil glatt in die nadelförmige Verbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$  umgewandelt werden. Stets reines  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  zu gewinnen gelang nur, wenn, wie dies durch van 't Hoff<sup>1)</sup> als charakteristisch für alle im Umwandlungsintervall befindlichen Salze auch auf theoretischem Wege abgeleitet wurde, die Lauge einen gewissen Gehalt an überschüssigem Chlorammonium aufwies. Dieser Ueberschuss der einen Componente kann

<sup>1)</sup> van 't Hoff, Vorlesungen S. 13.

natürlich ebenso gut durch absichtlichen Zusatz derselben als durch vorausgegangene Abscheidung des salmiakärmeren Salzes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $\text{CdCl}_2$  herbeigeführt werden. Nur für den Fall mag wohl, wie obige Zahlen lehren, auch ohne Salmiakzusatz eine fast reine Krystallisation des rhomboëdrischen Salzes  $4(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot \text{CdCl}_2$  sich erzielen lassen, wenn eine kochend gesättigte Lösung des Salzes der Krystallisation bei höherer Temperatur überlassen und die Mutterlauge zeitig in noch möglichst warmem Zustande von den abgetrennten Krystallen entfernt wird.



Krystallsystem: monoklin [H. Traube, s. u.].

Für die Zusammensetzung des krystallinischen Salzes giebt von Hauer (a. a. O.) auf Grund seiner Analysen die Formel  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , also analog der von ihm angenommenen Zusammensetzung des entsprechenden Ammoniumsalzes. Wie ich mich jedoch überzeugte, krystallisirt, im Gegensatz zu der in Wirklichkeit wasserfrei sich abscheidenden Ammoniumverbindung (s. o.), die Kaliumverbindung vielmehr mit einem Molekül Wasser, hat also die in der Ueberschrift gegebene Zusammensetzung.

	Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$				Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		
	I.	II.	III.	IV.	Gefunden [v. Hauer]	Gefunden	
Cd	40.67	40.61	40.60	40.57	40.83	42.04	42.55
Cl	38.59	38.54	38.45	38.49	38.30	39.86	39.24
H <sub>2</sub> O	6.54	6.53	6.53	6.48	6.51	3.37	4.58

Jede Analysenprobe rührt von einer anderen Darstellung her. Das Salz verwittert bei längerem Liegen an trockner Luft theilweise; v. Hauer analysirte dasselbe »im lufttrocknen«, wahrscheinlich also etwas verwitterten Zustande.

	Cd	Cl	K
Verwendetes Salz, wasserfrei, gefunden	43.62,	41.31,	—
Berechnet für $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	43.52,	41.29,	15.19.

#### Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältniss Cl : Cd : K	P gef.	P ber. nach (2)	S	S <sub>M</sub>
	Cl	Cd	K					
2.6°	9.03	9.53	3.81*	3 : 1.00 : 1.00	21.87	22.95	27.99	1.96
15.9	10.98	11.63	3.99*	3 : 1.01 : 0.99	26.60	26.81	36.24	2.53
41.5	14.78	15.47	5.45*	3 : 1.00 : 1.01	35.66	34.25	55.34	3.87
60.6	13.80	17.68	6.20*	3 : 1.00 : 1.00	40.67	39.78	68.55	4.79
105.1	21.34	22.46	7.87*	3 : 1.00 : 1.00	51.67	52.69	106.91	7.47

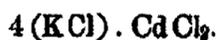
$$^{105}_{2.6}P = 22.20 + 0.2901 t \dots \dots \dots (2)$$

Uebereinstimmend mit dem entsprechenden Ammoniumsalz zersetzt sich, wie die Zahlen erweisen, auch diese Verbindung in den beobachteten Temperaturgrenzen nicht mit Wasser; sie befindet sich also ebenfalls ausserhalb ihres Umwandlungsintervalls.

Hr. H. Traube hatte die Freundlichkeit, auch dieses Salz einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen.

»Die langprismatischen dünnen Kryställchen lassen in der Prismenzone ein Prisma mit einem Winkel von  $130^{\circ}12'$  erkennen, dessen spitze Winkel durch ein Pinakoïd gerade abgestumpft werden. (Beim Ammonium-Cadmiumchlorid beträgt der stumpfe Prismenwinkel  $117^{\circ}36'$  (berechnet),  $117^{\circ}38'$  (gemessen).) Das Ende der Krystalle wird von drei sehr kleinen Flächen gebildet, deren Neigung zu den Flächen der Prismenzone nicht gemessen werden konnte, da sie sehr stark gerundet waren. Wahrscheinlich sind die Krystalle monoklin; eine Bestimmung des Krystallsystems durch optische Untersuchung liess sich bei der Kleinheit und mangelhaften Beschaffenheit der Kryställchen nicht ausführen.«

Die Resultate der krystallographischen Prüfung bestätigen demnach, trotz ihrer durch die Unvollkommenheit der Substanz bedingten Lücken, die Ergebnisse der chemischen Untersuchung durchaus. Wären Ammonium- und Kalium-Salz nach der Meinung v. Haer's gleichmässig der Formel  $RCl \cdot CdCl_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  entsprechend gebaut, so würden bei dem Isomorphismus von Kalium und Ammonium auch bei Beiden nothwendig gleiche Formen auftreten müssen.



Krystallsystem: Hexagonal [Haidinger].

Das Verhalten dieses Salzes gegen Wasser ist nach den folgenden Löslichkeitsbestimmungen gleich dem seines Analogons  $4(NH_4Cl) \cdot CdCl_2$ .

	Cd	Cl	K
Verwendetes Salz: Gefunden	23.23,	44.31,	—
Berechnet für $4(KCl) \cdot CdCl_2$	23.24,	44.22,	32.54.

t	Löslichkeit			Atomverhältniss Cd : Cl : K
	In 100 Gew.-Th. Lösung			
	Cd	Cl	K	
4 <sup>o</sup>	3.64	9.84	8.31*	1 : 8.51 : 6.51
23.6	5.66	14.02	11.52*	1 : 7.82 : 5.82
50.2	9.10	18.09	13.60*	1 : 6.27 : 4.27
108.8	11.97	23.08	17.10*	1 : 6.08 : 4.08
109.0	11.91	23.15	17.22*	1 : 6.13 : 4.13

Auch hier finden wir an der Siedegrenze die Zusammensetzung der Lösung fast vollständig dem Salze  $4(KCl) \cdot CdCl_2$  entsprechend; mit fallender Temperatur erfolgt Abspaltung von Chlorkalium und Anreicherung der Lösung an diesem Körper. Die Abspaltung geht

hier ebenso wie bei der Ammoniumverbindung bis zur Bildung des äquimolekularen Doppelsalzes  $KCl \cdot CdCl_2$ , welches Zersetzungsproduct sich ebenfalls in ganz gleicher, oben beschriebener Weise aus der Lösung absondern und der Analyse zugänglich machen lässt.

Berechnet für $KCl \cdot CdCl_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Cd	43.52	43.10	43.47	43.07
Cl	41.29	41.17	41.06	41.22

Jede Analysenprobe entstammt einem besonderen Versuche.

Auch die in gleicher Weise wie beim Ammonsalz gewonnenen Bodenkörper (s. o.) der Grenztemperaturen  $4^\circ$  und  $108^\circ$  nähern sich ihrer Zusammensetzung derjenigen der Salze  $KCl \cdot CdCl_2$  bzw.  $4(KCl) \cdot CdCl_2$ .

t		Cd	Cl	K	Atomverhältniss Cd:Cl:K
$4^\circ$	Gefunden	43.44	41.20	15.13*	1:2.99:0.99
	Ber. für $KCl \cdot CdCl_2$	43.45	41.34	15.21	1:3:1
Bodenkörper $108.8^\circ$	Gefunden	23.15	43.75	32.12*	1:5.96:3.96
	Ber. für $4(KCl) \cdot CdCl_2$	23.24	44.22	32.54	1:6:4

Hierdurch ist wohl festgestellt, dass die Zersetzung der analog gebauten Doppelchloride  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  durch Wasser gleichmässig nach dem Schema



vor sich geht, wobei die Reaction mit steigender Temperatur von der rechten zur linken Seite vorschreitet, bei fallender Temperatur umgekehrt verläuft. Anscheinend ist die Umwandlung nach jeder Richtung hin bei den beobachteten Grenztemperaturen noch nicht vollendet, das Umwandlungsintervall danach gross. — Obgleich der ganzen Sachlage nach nicht viel Aussicht vorhanden war, einen bestimmten Uebergangspunkt für die Umwandlung aufzufinden, so sind doch ergänzungsweise eine Anzahl darauf hin gerichteter Versuchsreihen angeschlossen worden, theils nach dem dilatometrischen, theils nach dem von Meyerhoffer<sup>1)</sup> angegebenen thermometrischen Verfahren.

Die Dilatometer hatten die gewöhnliche Form<sup>2)</sup>; sie waren beschickt mit je ca. 30 g einer feingeriebenen Mischung von  $RCl \cdot CdCl_2$  mit  $RCl$ , unter Zusatz von Wasser und einer kleineren Menge des Salzes  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  oder umgekehrt; als Füllflüssigkeit diente Petroleum. Das Erhitzen erfolgte in einem durch einen Reichert'schen Regulator und einen mittels Uhrwerkes getriebenen Rührer auf

<sup>1)</sup> Meyerhoffer, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 98 (1890).

<sup>2)</sup> Siehe van 't Hoff, a. a. O. S. 87.

beliebiger constanter Temperatur gehaltenen Oelbade. Durch Dichtebestimmungen an den krystallisirten Salzen war vorher festgestellt, dass beim Uebergang des äquimolekularen Doppelsalzes in die Form  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  eine genügend grosse Volumänderung eintrat. Zur Ausführung des thermometrischen Verfahrens wurden in einem grossen Probirrohre ca. 80 g der betreffenden Salzmischungen mit 10–15 ccm Wasser auf eine beliebige höhere oder niedrigere Temperatur gebracht und alsdann mit eingesetztem Thermometer, das  $\frac{1}{100}^\circ$  noch leicht schätzen liess, in eine calorimeterartige Vorrichtung eingeführt. Da diese letztere den Temperatenausgleich auf Stunden hinaus verlangsamte und zugleich durch zwei Rührer für ständige gute Durchmischung gesorgt war, so konnte eine etwa auftretende, selbst geringfügige Wärmetönung kaum übersehen werden. — Nach beiden Methoden wurde das Intervall von  $-3^\circ$  bis  $+105^\circ$  sorgfältig durchforscht, jedoch ohne dass bei beiden Salzpaaren ein Uebergangspunkt hätte gefunden werden können: in den Dilatometern stieg und fiel die Sperrflüssigkeit stets gleichmässig der Temperaturänderung entsprechend, und bei der thermometrischen Methode zeigte die von den Thermometerständen, als Function der Zeit, gebildete logarithmische Curve nirgendwo einen Knick oder gar einen Anstieg. Bei diesem negativen Befunde mag auf die Anführung der einzelnen Versuchsreihen verzichtet werden.

Es bleibt also vorläufig nur die Annahme übrig, dass die Salze  $4(RCl) \cdot CdCl_2$  für das ganze beobachtete Temperaturintervall sich stets innerhalb ihres Umwandlungsintervalls befinden<sup>1)</sup>.



Krystallsystem: Regulär [G railich].

Zur Darstellung dieses Salzes macht v. Hauer<sup>2)</sup> die Bemerkung: »Dasselbe wird nur rein erhalten, wenn man Lösungen der Krystallisation überlässt, welche wenigstens 3 Mol.  $CdCl_2$  auf 1 Mol.  $BaCl_2$  enthalten; das Salz lässt sich nicht vollständig umkrystallisiren, wenn man nicht noch  $CdCl_2$  hinzugebt; andernfalls schießt nur ein Theil unzersetzt an, während gleichzeitig Krystalle des Salzes  $BaCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$  entstehen.« Hiernach sollte man vermuthen, dass das

<sup>1)</sup> Ob vielleicht das Verhalten der untersuchten Doppelchloride zu dem Umstande in Beziehung steht, dass die betreffenden Körper mit Ausnahme des  $KCl \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$  wasserfrei krystallisiren (bis jetzt wurde das Auftreten einer scharfen Umwandlungstemperatur bei Doppelsalzen stets nur an krystallwasserhaltigen Substanzen beobachtet und die Umwandlung stets von Wasserabspaltung bzw. Wasseranahme begleitet gefunden), darüber werden weitere Versuche an ähnlichen Doppelsalzen anzustellen sein.

<sup>2)</sup> v. Hauer, a. a. O. 17, 333 (1855).

Doppelsalz  $\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur sich im Umwandlungsintervall befände; die nachstehend verzeichneten Löslichkeitsbestimmungen zeigen jedoch, dass dies nicht der Fall ist.

	Cl	Ba	Cd
Verwendetes Salz: Gefunden	32.73,	21.00,	—
Ber. für $\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32.06,	20.66,	33.70.

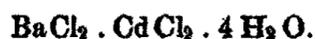
t	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältnisse Cl:Ba:Cd	P		S	S <sub>M</sub>
	Gew.-Th.				gef.	ber. nach (3)		
	Cl	Ba	Cd					
22.60	16.89	11.00	17.71*	6:1.01:1.99	45.60	45.29	83.82	2.63
41.3	18.15	11.77	19.22	6:1.01:2.02	49.14	49.01	96.62	3.03
53.9	18.78	12.41	19.85	6:1.03:2.01	51.04	51.51	104.25	3.27
62.2	19.66	12.83	20.59*	6:1.01:1.99	53.08	53.16	113.13	3.55
69.5	20.18	13.09	21.20*	6:1.01:1.99	54.47	54.61	119.64	3.76
107.2	23.31	14.87	24.11	6:0.99:1.97	62.29	62.12	165.18	5.19
107.2	23.16	14.93	24.39*	6:1.00:2.00	62.48	62.12	166.53	5.23

$$\frac{107.2^\circ\text{P}}{22.6^\circ\text{P}} = 40.80 + 0.1988t \quad (3).$$

Ein Zerfall des Salzes durch Wasser ist bei keiner Temperatur anzufinden, das Salz befindet sich mithin für die angewendeten Temperaturgrenzen ausserhalb seines Umwandlungsintervalles.

$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .  
 Krystallsystem:                      Krystallsystem:  
 Triklin [Murmans].                  Rhombisch [Grailich].

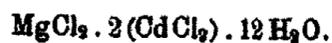
Ebenso wie das besprochene Baryumdoppelsalz verhalten sich auch diese Verbindungen, für welche ich die entsprechenden Versuchsergebnisse hiernach folgen lasse. Beide sind ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles.



	Cl	Ba	Cd
Verwendetes Salz: Gefunden	30.60,	29.86,	—
Ber. für $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.64,	29.62,	24.16.

t	In 100 Gew.-Th. Lösg.			Atom- verhältnisse Cl:Ba:Cd	P		S	S <sub>M</sub>
	Gew.-Th.				gef.	ber. nach (4)		
	Cl	Ba	Cd					
22.50	15.19	14.71	11.98	4:1.00:1.00	41.88	41.80	72.06	3.82
32.9	16.18	16.09	12.40*	4:1.03:0.97	44.67	44.59	80.73	3.72
41.4	16.95	16.81	13.05*	4:1.03:0.97	46.81	46.87	88.01	4.06
53.4	18.21	18.13	13.96*	4:1.03:0.97	50.30	50.08	101.21	4.66
62.0	18.81	18.74	14.73	4:1.03:0.99	52.28	52.38	109.56	5.05
97.8	22.48	22.00	17.57*	4:1.01:0.99	62.05	61.97	163.50	7.53
108.3	23.51	22.79	18.53*	4:1.00:1.00	64.83	64.78	184.33	8.49
109.2	23.69	29.95	18.67*	4:1.00:1.00	65.81	65.02	188.27	8.67

$$\frac{109^\circ\text{P}}{22.5^\circ\text{P}} = 35.78 + 0.2678t \quad (4).$$



Verwendetes Salz:

$\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cl 31.42,	Cd 33.01,	Mg 3.63.
	Gef. » 31.04, 31.38,	» 33.80, 33.70,	» —

## Löslichkeit.

t	In 100 Gew.-Th. Lösg. Gew.-Th.			Atom- verhältniss Cl : Cd : Mg	P gef.	P ber. nach (5)	S	Sm
	Cl	Cd	Mg					
2.40	21.06	22.14	2.41*	6 : 2.00 : 1.00	45.61	46.37	83.86	3.28
20.8	22.80	24.30	2.55*	6 : 2.03 : 0.97	49.69	49.41	98.77	3.86
45.5	24.55	26.24	2.72*	6 : 2.03 : 0.97	53.51	53.49	115.10	4.50
67.2	26.71	28.45	2.98*	6 : 2.03 : 0.97	58.14	57.07	138.90	5.43
121.8	30.20	31.84	3.44*	6 : 2.01 : 0.99	65.48	66.08	189.69	7.41

$${}_{2.40}^{121.8}P = 45.98 + 0.16505t \dots (5).$$

Wenngleich frühere Versuche von Graham<sup>1)</sup>, Marignac<sup>2)</sup>, Ingenhoes<sup>3)</sup>, Rüdorff<sup>4)</sup> für Doppelsalze verschiedener Art bei der Diffusion einen Zerfall in ihre Componenten ergeben hatten, so zeigen die Cadmiumverbindungen im Allgemeinen doch so manche Eigenthümlichkeiten, dass es mir nicht überflüssig schien, wenigstens für einige der vorliegenden, unzersetzt löslichen Körper ihr Verhalten bei der Diffusion festzustellen. Es wurden hierzu gewählt die Baryum- und Magnesium-Verbindungen.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat war im Grossen und Ganzen dem von Trevor<sup>5)</sup> angewendeten nachgebildet; zur Aufnahme der gesättigten Doppelsalzlösung dienten die von Schleicher & Schüll in Düren hergestellten, sich bestens bewährenden Diffusionshülsen aus Pergamentpapier; durch Einhängen von feingepulvertes Salz enthaltenden Gasesäckchen in die zu dialysirende Lösung suchte man die Sättigung in der letzteren möglichst zu erhalten. Vollständig gelang dies jedoch nie; stets hielt, wie die Analysen ergaben, die beim Schluss des Versuchs im Dialysator zurückbleibende Flüssigkeit nur ca. 80—82 pCt. der Salzmenge aufgelöst, die sie bei der herrschenden Temperatur und vollständiger Sättigung hätte enthalten müssen. Es fanden sich je 100 Moleküle des diffundirten Salzgemisches folgendermaassen zusammengesetzt.

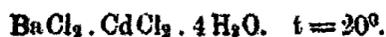
<sup>1)</sup> Graham, Ann. d. Chem. 77, 56.

<sup>2)</sup> Marignac, Ann. Chim. Phys. (5) 2, 546.

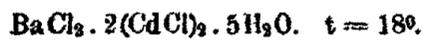
<sup>3)</sup> Ingenhoes, diese Berichte 12, 1678.

<sup>4)</sup> Rüdorff, diese Berichte 21, 4, 1882, 3050.

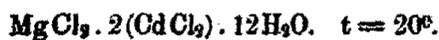
<sup>5)</sup> Trevor, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 473.



Dauer der Diffusion:	1 1/2	2 1/2	5	6 1/2	8 Std.	Inhalt der Diffusionshülse am Ende des Versuches
Mol. BaCl <sub>2</sub> . . .	63.06	62.08	60.16	59.14	59.28	47.23
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	36.94	37.92	39.84	40.59	40.72	52.77



Dauer der Diffusion:	1	2	3 3/4	5	6 Std.	
Mol. BaCl <sub>2</sub> . . .	41.89	42.24	41.23	40.70	40.48	31.58
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	58.11	57.76	58.77	59.30	59.52	68.42



Dauer der Diffusion:	1	2	4	5 1/2 Std.	
Mol. MgCl <sub>2</sub> . . .	42.60	42.47	40.44	47.93	14.86
Mol. CdCl <sub>2</sub> . . .	57.40	57.53	59.56	52.07	85.14

Sämmtliche Salze zerfallen hiernach bei der Diffusion. Das Bild des Verlaufs der Letzteren ist bei den Baryumverbindungen ähnlich dem von Trevor (a. a. O.) bei der Dialyse des Kupferkaliumsulfats beobachteten; beim Beginn der Dialyse starker Zerfall; mit der allmählichen Anreicherung des Dialysatorinhaltes an schwerer diffundirendem Bestandtheil entsteht im Diffusat ein Gleichgewichtszustand, der sich wieder mehr der Zusammensetzung des ursprünglichen Doppelsalzes nähert, ohne sie zu erreichen. Beim Magnesiumsalz ist der Verlauf allerdings entgegengesetzt. Im Uebrigen zeigt sich stets das Cadmiumchlorid als der schwerer diffundirende Bestandtheil. Die Ursache dieser Erscheinung wird man wohl ebenso in der gegenüber den anderen Componenten bedeutend schwächeren Concentration der Cadmiumionen, wie sie sich bereits in dem von Hittorf<sup>1)</sup> bei Gelegenheit der Bestimmung der Ueberführungszahlen in concentrirten Lösungen dieses Körpers beobachteten Auftreten complexer Moleküle ausdrückt, zu suchen haben, als auch in der grösseren Beweglichkeit der Baryumionen gegenüber denen des Cadmiums.

Man kann endlich die Frage aufwerfen, inwieweit die Löslichkeit der Einzelsalze in der Löslichkeit der unzerstört löslichen Doppelsalze noch erhalten bleibt, oder ob durch den Vorgang der Doppelsalzbildung alle Beziehungen zu der Löslichkeit der Componenten verloren gehen. Diese Frage beantwortet sich ganz verschieden, je nachdem man der Betrachtung die auf Gewichtstheile oder die auf Molekühlzahl bezogene Löslichkeit zu Grunde legt.

Ueber die Löslichkeit der in Betracht kommenden Einzelsalze bei verschiedenen Temperaturen liegen frühere Untersuchungen von

<sup>1)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 106, 548.

Alluard<sup>1)</sup> für  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Étard<sup>2)</sup> für  $\text{KCl}$ , Mulder<sup>3)</sup> für  $\text{BaCl}_2$ , Kremers<sup>4)</sup> für  $\text{CdCl}_2$ , Claessen<sup>5)</sup> für  $\text{MgCl}_2$  vor. Stellen wir zuerst die Interpolationsformeln der P der Einzelsalze<sup>6)</sup> mit den im Vorstehenden für die Doppelsalze erhaltenen zusammen:

$\text{NH}_4\text{Cl}$	${}^{100}_0\text{P} = 23.00 + 0.1886t$	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{106}_{2.4}\text{P} = 29.88 + 0.2144t$
$\text{KCl}$	${}^{110}_0\text{P} = 21.80 + 0.1445t$	$\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{105}_{2.6}\text{P} = 22.20 + 0.2901t$
$\text{BaCl}_2$	${}^{104}_0\text{P} = 23.64 + 0.1340t$	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{CdCl}_2$	${}^{109}_{22}\text{P} = 35.78 + 0.2678t$
$\text{MgCl}_2$	${}^{80}_{25}\text{P} = 35.46 + 0.0556t$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2)$	${}^{101}_{22}\text{P} = 40.80 + 0.1988t$
$\text{CdCl}_2$	${}^{100}_{20}\text{P} = 58.00 + 0.0167t$	$\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{CdCl}_2)$	${}^{123}_{2.4}\text{P} = 45.98 + 0.1651t$

so ersieht man, dass bei allen untersuchten Doppelsalzen der Werth  $\frac{dP}{dt}$ , die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur, wie er sich in den zweiten Constanten der Formeln darstellt, ausnahmslos bedeutend höher ist, als bei den Einzelsalzen. Die Löslichkeit selbst, P, der Doppelsalze liegt bei  $0^\circ$  immer zwischen den Löslichkeiten der Einzelsalze, sie setzt sich sogar unter Umständen, so bei den Baryum- und Magnesium-Salzen, wie man durch Rechnung nach der Mischungsformel leicht findet, angenähert additiv aus diesen zusammen; mit steigender Temperatur verschieben sich jedoch diese Verhältnisse vollständig. Bei der Siedegrenze und schon früher finden wir z. B. die Baryum- und Magnesium-Doppelsalze löslicher, als das löslichste ihrer Einzelsalze und sogar das Salz  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$  mit nur 46.77 pCt. Gehalt an dem leichtlöslichen Chlorcadmium löslicher, als das Salz  $2(\text{CdCl}_2) \cdot \text{BaCl}_2$  mit 63.74 pCt.  $\text{CdCl}_2$ . Nebenstehende graphische Darstellung bietet für diese Verhältnisse bequemen Ueberblick; sie lehrt zugleich an den mehrfach vorhandenen Schnittpunkten, wie eigenthümliche Resultate erhalten werden können, wenn man bei solchen Vergleichen nicht ein grösseres Intervall heranzieht, sondern sich auf einen beliebigen Temperaturpunkt beschränkt.

Es ändert sich nichts an den besprochenen Beziehungen, wenn man anstatt der Werthe für P die gleichfalls in den Tabellen gegebenen Werthe von S, also die von 100 Theilen Wasser gelöste Salz-

<sup>1)</sup> Alluard, Compt. rend. 59, 500.

<sup>2)</sup> Étard, Compt. rend. 98, 1433.

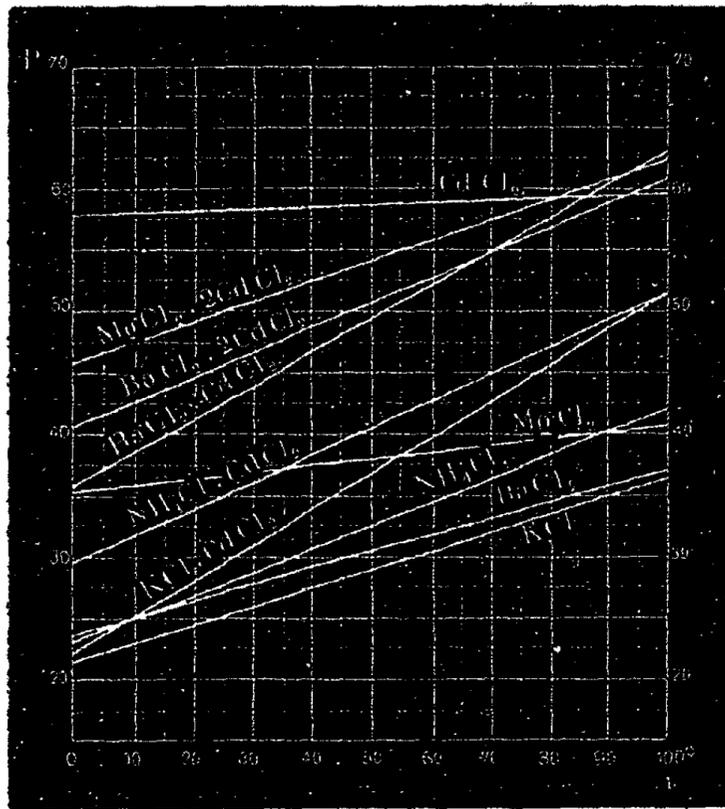
<sup>3)</sup> Mulder, Scheik. Verh. 1864, 42.

<sup>4)</sup> Kremers, Pogg. Ann. 104, 162.

<sup>5)</sup> Claessen, Priv. Mitth. s. Landolt-Boernstein's Tabellen 1894, 242.

<sup>6)</sup> Die betreffenden Autoren geben, mit Ausnahme Étard's, nur die Zahlen für S für die verschiedenen Temperaturen an; hieraus sind die Werthe für P bzw. die oben angeführten Formeln von mir berechnet worden.

menge zu Grunde legt; alle erörterten Verhältnisse treten dann, besonders bei den höheren Wärmegraden, nur noch schärfer hervor. Denn, wie ein Blick auf die Definitionsgleichung  $S = P \left( \frac{100}{100 - P} \right)$  lehrt, erhöhen sich für diesen Fall die Werthe von  $P$  durch Multiplication mit einem bei wachsendem  $P$ , also steigender Temperatur, zunehmenden Coefficienten, der stets  $>1$ . Nur verwandelt sich durch den hyperbolischen Gang dieses Factors mit der Temperatur die Gerade der  $P^1)$  in eine Curve der  $S$ ; für die rechnerische Behandlung ist daher die Verwendung der  $P$ -Werthe bequemer.



Geht man jedoch aus von der molekularen Löslichkeit, den in den Tabellen unter  $S_M$  angegebenen Zahlen, so verschieben sich sofort

<sup>1)</sup> Die  $P$ -Werthe der Salze sind im Allgemeinen, wie schon Etard hervorhob, sehr angenähert lineare Functionen der Temperatur. Unter Umständen stellt ihr Verlauf jedoch auch eine allerdings flache Curve dar, die zuweilen, so bei  $NH_4Cl$  und  $KCl$ ,  $CdCl_2$ , ihre concave Seite der Abscissen- ( $t$ -)Axe zuwendet. In solchen Fällen ist natürlich der Anschluss der zweiconstantigen Formel an die Beobachtung weniger gut.

die erwähnten Beziehungen zwischen den einzelnen Verbindungen, Wie die folgende kleine Tabelle,

	$S_M$ bei 0°	$S_M$ bei 100°		$S_M$ bei 0°	$S_M$ bei 100°
KCl	6.72	13.72	KCl . CdCl <sub>2</sub>	1.99	7.33
NH <sub>4</sub> Cl	10.17	24.49	NH <sub>4</sub> Cl . CdCl <sub>2</sub>	3.26	8.02
BaCl <sub>2</sub>	2.69	5.10	BaCl <sub>2</sub> . CdCl <sub>2</sub>	2.57	7.70
CdCl <sub>2</sub>	13.60	14.58	BaCl <sub>2</sub> . 2(CdCl <sub>2</sub> )	2.16	4.85
MgCl <sub>2</sub>	10.38	13.14	MgCl <sub>2</sub> . 2(CdCl <sub>2</sub> )	3.33	6.51

deren Zahlen aus den P-Werthen der Interpolationsformeln hergeleitet sind, ersehen lässt, erweist sich zwar auch hier der Temperaturanstieg der Doppelverbindungen grösser, als der ihrer Componenten, die Doppelsalze selbst erscheinen jedoch bei allen Temperaturen fast ausnahmslos schwerer löslich, als ihre Einzelsalze. Zum Theil erklärt sich dies aus der Beziehung  $S_M = S \frac{18}{M}$ , der zu Folge die molekulare Löslichkeit sinken muss, je grösser der Werth für M wird, d. h. je mehr Moleküle Einzelsalz zu einem Doppelsalz zusammentreten; jedoch auch, wenn man das Molekül des Doppelsalzes in gesättigter Lösung als kein selbständiges ansieht, also die entsprechenden Werthe für  $S_M$  mit 2 bzw. 3 multiplicirt, so bleibt immerhin, wenigstens beim Kalium- und Ammonium-Salz, die molekulare Löslichkeit für 0° geringer, als die ihrer schwerlöslichsten Componenten.

Beziehungen allgemeinerer Natur aus diesen Löslichkeiten, selbst wenn das Material umfangreicher wäre, abzuleiten, ist wohl vorläufig aussichtslos; es bestätigt sich lediglich wieder der Fundamentalsatz, dass jedem chemischen Körper eine eigene Löslichkeitscurve zukomme.

Die Ergebnisse vorstehender Ausführungen lassen sich so zusammenfassen.

Die äquimolekularen Doppelsalze des Chlorcadmiums mit Ammonium- und Kalium-Chlorid haben nicht, wie bisher nach v. Hauer angenommen wurde, gleichmässig die Formel  $RCl . CdCl_2 . \frac{1}{2} H_2O$ ; es krystallisirt vielmehr das Ammonsalz wasserfrei als  $NH_4Cl . CdCl_2$ , das Kaliumsalz mit 1 Mol.  $H_2O$  als  $KCl . CdCl_2 . H_2O$ . Damit übereinstimmend ist die Krystallform der Salze eine verschiedene.

Von den untersuchten Doppelchloriden werden die Verbindungen  $4(NH_4Cl) . CdCl_2$  und  $4(KCl) . CdCl_2$  durch Wasser zersetzt. Die Zersetzung verläuft bei beiden derart, dass bei niederen Temperaturen eine Spaltung in das äquimolekulare Doppelsalz  $RCl . CdCl_2$  und  $RCl$  eintritt, bei höherer Temperatur bildet sich aus diesen Körpern die

Verbindung  $4(RCl) \cdot CdCl_2$ . Für die Temperaturgrenzen von etwa  $-3^\circ$  bis  $+105^\circ$  befinden sich beide Doppelsalze stets noch innerhalb ihres Umwandlungsintervalles.

Nicht zersetzt werden durch Wasser die Doppelchloride  $NH_4Cl \cdot CdCl_2$ ,  $KCl \cdot CdCl_2 \cdot H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot 2(CdCl_2) \cdot 5H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 2(CdCl_2) \cdot 12H_2O$ , sie befinden sich demnach von etwa  $0^\circ$  bis zur Siedegrenze der Lösung ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles. Bei der Diffusion zerfallen diese unzersetzt löslichen Doppelsalze so, dass das Chlorcadmium als der schwerer diffundirende Bestandtheil erscheint.

Bei sämmtlichen unzersetzt löslichen Doppelchloriden ist der Werth  $\frac{dP}{dt}$ , die Löslichkeitszunahme mit der Temperatur, bedeutend höher, als bei den Einzelsalzen; allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeit der Doppelsalze und ihrer Componenten sind nicht festzustellen; dieselben ändern sich mit der Temperatur und der angewendeten Definition der Löslichkeit.

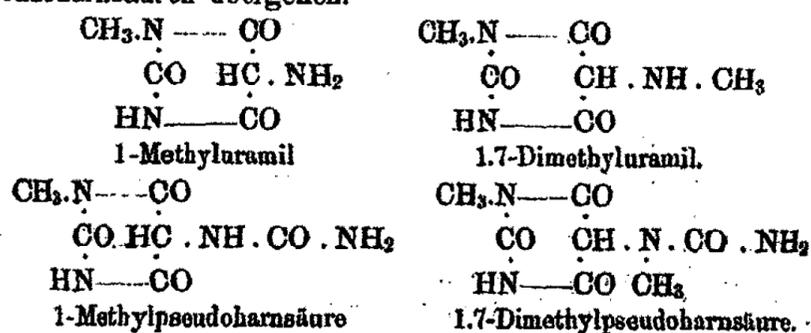
Weiteres Material hoffe ich demnächst beibringen zu können.  
Berlin. II. chem. Institut der Universität.

#### 542. Emil Fischer und Hans Clemm: Ueber 1-Methyl- und 1.7-Dimethyl-Harnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 17. December.)

Diese beiden Säuren, welche bei der directen Methylierung der Harnsäure bisher nicht beobachtet wurden, lassen sich leicht aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren auf die bekannte Weise durch Kochen mit Salzsäure gewinnen. Als Ausgangsmaterial dient das Monomethylalloxan, welches durch Oxydation des Theobromins mit Chlor ohne Mühe bereitet werden kann. Nach den bekannten Reactionen entsteht daraus durch schwefligsaures Ammoniak, beziehungsweise schwefligsaures Methylamin, das 1-Methyl-, beziehungsweise 1.7-Dimethyl-Uramil, welche beide durch Kaliumcyanat in die zugehörigen Pseudoharnsäuren übergehen.



Bei letzteren kann die Wasserabspaltung in zweierlei Weise erfolgen, je nachdem die Amidgruppe der Seitenkette mit dem in 4 oder 6 befindlichen Carbonyl in Reaction tritt.

Im einen Falle würde die 1-Methyl-, im anderen die 3-Methylharnsäure resultiren. Der Versuch hat ergeben, dass der erste Vorgang vorzugsweise stattfindet. Ob nebenher kleine Mengen von 3-Methylharnsäure ( $\alpha$ -Methylharnsäure<sup>1)</sup>) entstehen, liess sich nicht sicher entscheiden. Desgleichen wird aus der oben erwähnten Dimethylpseudoharnsäure als Hauptproduct die 1.7-Dimethylharnsäure gebildet. Die 1-Methylharnsäure ist das vierte und mithin das letzte von der Theorie vorausgesehene Monomethylderivat der Harnsäure. Von den dimethylirten Producten sollen nach der Theorie 6 Isomere existiren, von welchen jetzt mit Einschluss der neuen 1.7-Dimethylverbindung 5 bekannt sind. Die 1.7-Dimethylharnsäure steht zum Paraxanthin in demselben Verhältniss, wie die 3.7-Dimethylverbindung zum Theobromin. Bemerkenswerth ist noch die leichte Verwandlung der 1-Methylharnsäure in die 1.3-Dimethylverbindung durch Alkylierung auf nassem Wege.

#### Monomethylalloxan.

Die Bildung desselben ist bei der Oxydation der  $\alpha$ -Methylharnsäure<sup>2)</sup> (3-Methylharnsäure) und des Theobromins<sup>3)</sup> beobachtet worden. Da es aber nicht krystallisirt erhalten wurde, so fehlen genauere Angaben über seine Eigenschaften. Solange die 3-Methylharnsäure nicht käuflich ist, wird man die Verbindung für Laboratoriumszwecke am bequemsten aus dem Theobromin durch Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat darstellen und zur Isolirung zuerst mit Schwefelwasserstoff als Dimethylalloxantin abscheiden.

Letzteres wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt und dann durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure, ganz in der gleichen Weise wie das Alloxantin selbst, in Methylalloxan verwandelt. Dasselbe scheidet sich aus der Lösung beim Verdunsten im Vacuum in schönen, farblosen, derben Krystallen ab. Zur Analyse wurde es aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum bei 60° getrocknet, wobei die lufttrockene Substanz kaum an Gewicht verlor.

$C_8H_8N_2O_3$ . Ber. C 34.48, H 3.45, N 16.09.

Gef. » 34.69, » 3.63, » 15.90.

<sup>1)</sup> Dass die von Hill dargestellte  $\alpha$ -Methylharnsäure das Alkyl in der Stellung 3 enthält, ergibt sich aus den Beziehungen der Säure zum Theobromin, über welche ich später gemeinschaftlich mit Hrn. Friedrich Ach berichten werde. E. Fischer.

<sup>2)</sup> Hill, diese Berichte 9, 1092.

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 304.



rothe Lösung, welche nach 5—10 Minuten sich wieder entfärbt. Die Reaction ist dann beendet. Beim Abkühlen krystallisirt das Kaliumsalz der Methylpseudoharnsäure. Für die Isolirung der letzteren ist es aber bequemer, die Flüssigkeit mit etwas mehr, als der für die Menge des Kaliumcyanats berechneten Salzsäure zu versetzen, wobei alsbald die Krystallisation erfolgt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird filtrirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde das Präparat aus heissem Wasser umkrystallisirt. Im Exsiccator getrocknet, verlor es bei 100° nicht an Gewicht.

$C_6H_8N_4O_4$ . Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.

Gef. » 35.46, » 4.19, » 27.55.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Säure bei 200° roth und schmilzt nicht ganz constant gegen 220° unter Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 35 Theilen siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten sofort in farblosen, äusserst feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen.

#### 1-Methylharnsäure.

Wird die 1-Methylpseudoharnsäure mit der 9-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure zum Sieden erhitzt, so geht sie rasch in Lösung, aber nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung der 1-Methylharnsäure. Dies tritt so schnell ein, dass bei Verarbeitung grösserer Mengen überhaupt keine klare Flüssigkeit entsteht. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmt man noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, lässt erkalten und filtrirt. Das Rohproduct wird in verdünnter, heisser Natronlauge gelöst, filtrirt und mit Säuren wieder gefällt. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der angewandten Pseudoharnsäure. Nach der Analyse hat dieses Präparat die Zusammensetzung der Monomethylharnsäure.

$C_5H_8N_4O_3$ . Ber. C 39.56, H 3.29, N 30.77.

Gef. » 39.27, 39.34, » 3.51, 3.49, » 30.51.

Trotzdem ist es nicht ganz rein und bildet in Folge dessen ein undeutlich krystallinisches Pulver. Zur Gewinnung eines ganz reinen Productes ist es nöthig, das Magnesiumsalz darzustellen. Zu dem Zweck löst man 12 g der rohen Säure, welche in 1 L heissem Wasser suspendirt wird, durch Zusatz von Ammoniak und fügt dazu eine Lösung, welche aus 20 g krystallisirtem Magnesiumchlorid, 28 g Chlorammonium, 260 ccm Wasser und 140 g 18-procentigem Ammoniak hergestellt ist. Beim Erkalten scheidet sich das Magnesiumsalz in farblosen, feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen aus, die nach 12-stündigem Stehen filtrirt werden. Seine Menge beträgt ungefähr 90 pCt. der angewandten Methylharnsäure. Dasselbe wird aus 90 Theilen siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei ungefähr ein Drittel in der Mutterlauge bleibt. Wird dieses reine Salz

in siedender wässriger Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich sofort die Methylharnsäure als farbloses krystallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroskop als feine, zu garbenförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen erscheint. Die lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 150° noch nicht 2 pCt. an Gewicht und gab dann folgende Zahlen.

$C_8H_8N_4O_2$ . Ber. C 39.56, H 3.29, N 30.77.  
Gef. » 39.49, » 3.59, » 30.51.

Die Säure beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 400° sich schwach zu bräunen und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Von der 3-Methylharnsäure ( $\alpha$ -Methylharnsäure) unterscheidet sie sich durch die sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Sie verlangt davon 2050 Theile in der Siedehitze. Für die Bestimmung war eine gesättigte Lösung durch halbstündiges Kochen hergestellt. Beim Erkalten dieser Lösung fällt sie langsam als sehr feines krystallinisches Pulver wieder aus. In überschüssigen Alkalien löst sich die Säure leicht, beim Einleiten von Kohlensäure scheidet sich aber das saure Alkalisalz in sehr feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen aus. Auch in warmem Ammoniak löst sich die Säure in reichlicher Menge, wird aber beim Wegkochen des Ammoniaks wieder gefällt. Heiſses, verdünntes Barytwasser löst die Säure auch ziemlich leicht. Bei genügender Concentration fällt das Baryumsalz als krystallinische Masse, welche dann in Wasser schwer löslich ist. Chlorcalcium erzeugt in der ammoniakalischen Lösung bald einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus kugeligen Aggregaten besteht. Silbernitrat giebt mit der kalten Ammoniaklösung einen amorphen Niederschlag, der bald schwarz wird. Am schönsten ist das Magnesiumsalz, welches im lufttrocknen Zustande 7 Moleküle Wasser enthält.

$C_{12}H_{10}N_8O_8Mg + 7H_2O$ .  
Ber. Mg 4.68, C 28.12, H 4.68, N 21.87.  
Gef. » 4.85, 4.86, 4.72, » 27.97, » 4.95, » 21.66, 21.76.

Das Krystallwasser entweicht völlig bei 200°.

$H_2O$ . Ber. 24.61. Gef. 24.68.

Von Salpetersäure oder Chlorwasser wird die Methylsäure ebenso rasch wie die Harnsäure oxydirt und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen sehr stark die Murexidreaction, enthält also offenbar Methylalloxan. In Folge der Aehnlichkeit der äusseren Eigenschaften kann sie, zumal im unreinen Zustande, leicht mit der Harnsäure verwechselt werden.

Als diese Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Mittheilung von W. v. Loeben über die vierte, als  $\delta$ -Verbindung bezeichnete Methylharnsäure<sup>1)</sup>. Das darin beschriebene Product ist

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 298, 181.

nach der Methode von Behrend aus der Methylsodialursäure gewonnen und unterscheidet sich wesentlich von unserem Präparate. v. Loeben fand nämlich in seiner Säure nach dem Trocknen bei 100° ein Molekül Wasser und ausserdem die Löslichkeit in heissem Wasser viermal so gross, als diejenige unserer Säure. Da die Wahrscheinlichkeit, dass eine fünfte Methylharnsäure existirt, nicht sehr gross ist, so vermuthen wir, dass Hr. v. Loeben ein Gemisch von 3-Methyl- ( $\alpha$ -Methyl-) und 1-Methyl-Harnsäure unter Händen gehabt hat.

Verwandlung der 1-Methylharnsäure in  
1.3-Dimethylharnsäure.

Die weitere Methylierung der 1-Methylharnsäure lässt sich sehr leicht auf nassem Wege ausführen, nur ist es nöthig, wegen der Schwerlöslichkeit des sauren Alkalisalzes zur Lösung der Säure einen Ueberschuss von Lauge anzuwenden. Löst man 1 g derselben in 1 cem Normalkalilauge (2 Moleküle), fügt 0.8 g Jodmethyl (1 Molekül) hinzu und schüttelt andauernd bei 50°, so verschwindet das letztere im Laufe von  $\frac{3}{4}$  — 1 Stunde, und beim schwachen Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure fällt ein krystallinisches Pulver aus, dessen Menge nach völligem Erkalten etwa 90 pCt. der angewandten Methylharnsäure beträgt. Dies Product besteht zum grössten Theil aus 1.3-Dimethylharnsäure, enthält aber noch eine kleine Menge unveränderter 1-Methylverbindung. Letztere bleibt grösstentheils zurück, wenn das Gemisch mit der 80-fachen Menge Wasser ausgekocht wird. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt beim Erkalten die 1.3-Dimethylharnsäure. Dieselbe wurde nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein erhalten. Das Präparat verlor bei 110° ein Molekül Krystallwasser



und gab in trockenem Zustand folgende Zahlen:

Ber. C 42.85, H 4.08.

Gef. » 42.43, » 4.57.

Auch in den übrigen Eigenschaften war es völlig identisch mit der aus Dimethylalloxan bereiteten  $\gamma$ -Dimethylharnsäure. Von letzterer wurde früher angegeben<sup>1)</sup>, dass sie bei 370° unter Zersetzung schmelze. Die neueren Beobachtungen ergaben, dass bei dieser Temperatur allerdings schon die Zersetzung beginnt und sich durch schwache Bräunung kundgiebt, dass aber die eigentliche Schmelzung und totale Zerstörung beim raschen Erwärmen erst gegen 410° erfolgt. In der oben erwähnten salzsauren Mutterlauge ist noch ein drittes Product enthalten, welches nach Entfernung des Jods durch Abdampfen und Auslaugen des Rückstandes mit heissem Chloroform gewonnen werden

<sup>1)</sup> E. Fischer und L. Ach, diese Berichte 28, 2476.

kaun. Wir halten die Verbindung für eine Trimethylharnsäure, vielleicht Hydroxycaffein, waren aber wegen der geringen Ausbeute nicht in der Lage, die sichere Identificirung auszuführen.

Die eben erwähnte Bildung der 1.3-Dimethylharnsäure entspricht dem Verlauf der Methylierung bei der Harnsäure selbst. Denn soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, findet auch hier der Eintritt des ersten Methyls vorzugsweise in der Stellung 3 statt. Auch die grosse Aehnlichkeit der 1-Methylharnsäure und der Harnsäure in Löslichkeit und Eigenschaften der Salze, zumal der sauren Alkalisalze, scheint dadurch veranlasst zu sein, dass beide in der Stellung 3 Wasserstoff enthalten, also auch hier die Salzbildung erfolgen kann.

#### 1.7-Dimethylharnsäure.

Zur Darstellung des betreffenden Uramils werden 5 Theile käufliche 33-procentige Methylamin-Lösung unter Eiskühlung mit schwefliger Säure gesättigt und dann die Flüssigkeit mit derselben Methylamin-Lösung neutralisirt. Hierzu fügt man 3 Theile gepulvertes reines Methylalloxan und erwärmt das Gemisch 4 Stunden auf 80°. Die schwach gelbe Flüssigkeit, welche nur ganz kleine Mengen eines festen Körpers abgetrennt hat und welche jetzt thionursaures Salz enthält, wird nach dem Abkühlen mit 25 Theilen concentrirter Salzsäure vermischt und dann unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Zum Schluss erwärmt man 5—10 Minuten auf dem Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit starke Schwefelsäure-Reaction giebt und verdampft dann im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 60° geht. Wird der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen, so bleibt das Uramil als farblose Masse zurück. Ist noch Salzsäure in grösserer Menge vorhanden, so muss dieselbe mit Ammoniumcarbonat neutralisirt werden, weil sonst ein Theil des Dimethyluramils in Lösung bleibt. Die Ausbeute an Uramil beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Methylalloxans. Leider ist das Product nicht rein, sondern nach den Analysen ein Gemisch von Dimethyluramil und Methyluramil. Ob diese Schwierigkeit durch einen geringen Gehalt des käuflichen Methylamins an Ammoniak oder durch eine complicirte Zersetzung des Methylalloxans verursacht wird, können wir nicht sagen. Die gleiche Beobachtung wurde übrigens früher bei der Synthese der 7-Methylharnsäure<sup>1)</sup> gemacht. Da das rohe Dimethyluramil zwar aus Wasser sehr hübsch krystallisirt, auf diese Weise aber nicht von der Monomethylverbindung getrennt werden kann, so wird das Rohproduct am besten direct auf Pseudoharnsäure verarbeitet. Das geschieht genau in derselben Weise, wie bei der zuvor beschriebenen Darstellung der Monomethylpseudoharnsäure. Die Ausbeute an roher Dimethylpseudo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 561.

harnsäure ist ungefähr gleich der des angewandten Uramils. Das Präparat ist wieder ein Gemenge von Dimethylpseudoharnsäure und Methylpseudoharnsäure, auf deren Trennung wir ebenfalls verzichten mussten. Es bildet ein farbloses krystallinisches Pulver, welches sich ungefähr in der 35-fachen Menge Wasser löst. Zur Umwandlung in die Harnsäure wird das Product in der 8-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure heiss gelöst und zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme findet Abscheidung eines weissen Pulvers statt. Der grösste Theil der Dimethylharnsäure krystallisirt aber erst beim Erkalten. Die Ausbeute ist auch hier nahezu quantitativ, aber das Product ist wieder ein Gemenge von viel 1.7-Dimethylharnsäure und wenig 1-Methylharnsäure. Es wird zunächst mit der 120-fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei die Dimethylsäure völlig in Lösung geht, während die schwer lösliche Monomethylsäure zum grössten Theil zurückbleibt.

Die Menge der letzteren beträgt 15 — 20 pCt. des Rohproductes. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten kleine glänzende Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop, wie sehr dünne, beiderseits zugespitzte und häufig sternförmig verwachsene Prismen aussehen. Dieselben sind schon ziemlich reine 1.7-Dimethylharnsäure; die eingedampfte Mutterlauge liefert eine zweite, ziemlich reichliche Krystallisation. Zur völligen Reinigung wird die Säure in das hübsch krystallisirende Kaliumsalz verwandelt. Zu dem Zweck werden 10 g Säure in 52 ccm Normalkalilauge (1 Mol.) und 50 ccm Wasser heiss gelöst. Beim Erkalten fällt das Salz sofort in farblosen, feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadelchen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird es filtrirt und nochmals aus der 12-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt. Da die Mutterlaugen nicht unbedeutliche Mengen des Kaliumsalzes zurückhalten, so müssen sie durch Ausfällen mit Säure und Eindampfen der sauren Lösung verarbeitet werden. Das Kaliumsalz färbt sich bei 400° schwach gelblich, ohne zu schmelzen. Bei 100° verliert es nahezu 1 Mol. Wasser.

Ber. H<sub>2</sub>O 7.00, gef. 6.00.

Das trockne Salz gab folgende Zahlen.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>K. Ber. K 16.66. Gef. 16.43.

Die aus dem Kaliumsalz regenerirte Säure wurde für die Analyse noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. An der Luft getrocknet, verlor sie bei 130° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 42.85, H 4.08, N 28.57.  
Gef. » 42.73, 42.81, » 4.27, 4.22, » 28.54.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Säure gegen 390° unter Zersetzung. Zur völligen Lösung der krystallisirten Substanz sind ungefähr 130 Theile siedendes Wasser nöthig. Bei längerem Kochen

der gepulverten Substanz mit einer ungenügenden Menge Wasser wurde die Löslichkeit 1:105 und bei einem anderen, besonders reinen Präparat 1:114 gefunden.

Aus heissem Wasser scheidet sich die Säure beim Erkalten sofort in glänzenden Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop meist als lange, flache, beiderseits zugespitzte und häufig sternförmig verwachsene Prismen erscheinen, zuweilen auch wie Tafeln aussehen. Von warmem wässrigem Ammoniak wird die Säure leicht aufgenommen und bei genügender Concentration fällt beim Erkalten das Ammoniumsalz in äusserst feinen, biegsamen Nadelchen. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird das Salz zerlegt. Das Baryumsalz krystallisiert aus heissem Wasser in zweigartigen Formen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat eine farblose gallertige Fällung. Dieselbe schwärzt sich beim Kochen recht stark, wenn man einen Ueberschuss von Silbersalz angewandt hat.

543. Arthur G. Green und André R. Wahl: Ueber die Oxydation von Paranitrotoluolsulfosäure.

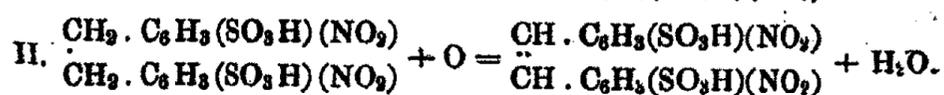
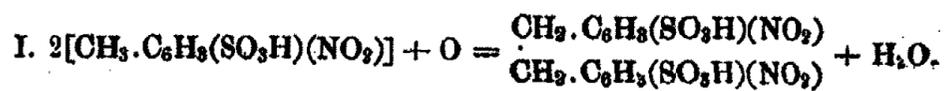
(Eingegangen am 20. December.)

In einer Abhandlung von C. Ris und C. Simon über *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure (diese Berichte 30, 2618) haben diese Autoren gezeigt, dass diese Verbindung aus *p*-Nitrotoluolsulfosäure durch Oxydation in alkalischer Lösung erhalten wird.

Da wir seit Jahresanfang<sup>1)</sup> mit dem Studium derselben Reaction beschäftigt sind, halten wir es für nöthig, einen kurzen Bericht unserer Arbeiten zu veröffentlichen, und werden später an anderer Stelle eine eingehendere Beschreibung folgen lassen.

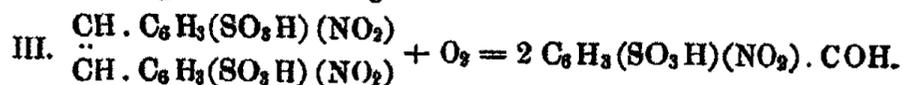
Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher *p*-Nitrotoluolsulfosäure in Dibenzyl- und Stilben-Derivate übergeführt wird durch intramolekulare Oxydation der Methylgruppe auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe, liess es möglich erscheinen, ähnliche Condensationen durch Anwendung äusserer Oxydationsmittel in alkalischer Lösung vorzunehmen. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt und es zeigte sich, dass man, je nach dem Grade der Oxydation und den Reaktionsbedingungen, entweder Dinitrodibenzylsulfosäure oder Dinitrostilbensulfosäure erhalten kann:

<sup>1)</sup> Engl. Pat. Nr. 5351 vom 27. Februar 1897.



Das beste Oxydationsmittel für diese Reactionen ist unterchlorigsaures Natron, man kann jedoch auch Natriumsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Bleisuperoxyd etc. anwenden oder die Oxydation in alkalischer Lösung in der Anodenzelle elektrolytisch vornehmen.

Ausserdem fanden wir später<sup>1)</sup>, dass bei weiterer Oxydation von Dinitrostilbendisulfosäure in alkalischer oder neutraler Lösung (am besten mit Kaliumpermanganat) eine glatte Spaltung dieser Verbindung in zwei Moleküle *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure stattfindet und zwar nach folgender Gleichung:



Von diesen drei Reactionen haben Ris und Simon nur die erste beobachtet, aber ihre Beschreibung der Dinitrodibenzylsulfosäure zeigt klar, dass das von ihnen erhaltene Product nicht rein war, sondern eine geringe Menge Dinitrostilbendisulfosäure enthielt. Beim Behandeln mit kalter Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie Phenylhydrazin, giebt es nach ihrer Beschreibung eine rothe Färbung, eine Reaction, die, wie wir später zeigen werden, der Dinitrostilbendisulfosäure eigenthümlich ist, während reine Dinitrodibenzylsulfosäure diese Reaction nicht giebt.

Diese Vermuthung konnten wir bestätigen, indem wir genau nach den Angaben von Ris und Simon bei der Darstellung der Dinitrodibenzylsulfosäure verfahren, wobei in der That eine beträchtliche Menge Dinitrostilbendisulfosäure, zusammen mit Dinitrodibenzylsulfosäure, gebildet wird.

Nach unseren Versuchen sind die besten Bedingungen für die Bildung der Dinitrodibenzylsulfosäure eine nicht zu hohe Temperatur und ein grosser Ueberschuss von Natronlauge, worin die einmal gebildete Dinitrodibenzylsulfosäure fast unlöslich ist und dadurch vor weiterer Oxydation geschützt bleibt. Die besten Bedingungen für die zweite Reaction sind weniger Natronlauge, eine höhere Temperatur und ein Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron über die theoretisch nöthige Menge.

#### *pp*-Dinitrodibenzyl-*oo*-disulfosäure.

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 1 L warmem Wasser gelöst; 500 cc Natronlauge (30 pCt. NaOH) zugefügt und wäh-

<sup>1)</sup> Engl. Pat. Nr. 21825 vom 23. September 1897.

rend die Temperatur auf 40–50° gehalten und lebhaft geführt wird, lässt man 220 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (7 pCt. actives Chlor) langsam zufließen, wobei die Bildung einer Färbung durch geeignete Regulirung des Zuflusses absolut zu vermeiden ist.

Nachdem alles unterchlorigsaure Natrium hinzugefügt ist, wird das Rühren fortgesetzt und das Gemisch von Zeit zu Zeit mit Jodstärkepapier geprüft. Wenn nur noch eine ganz schwache Jodreaction bemerkbar ist, also vor dem vollständigen Verschwinden derselben, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 2 L kaltem Wasser verdünnt, das schwerlösliche Natriumsalz abfiltrirt und mit Salzlösung gewaschen.

Durch Auflösen in Wasser und Einfließenlassen einer Permanganatlösung in die kalte Lösung, so lange Entfärbung stattfindet, wird es von einer geringen Menge Dinitrostilbendisulfosäure befreit. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins wird das Filtrat mit Salz versetzt, das ausfallende Natriumsalz abfiltrirt, in kochendem Wasser gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen krystallisirt die freie Sulfosäure in schönen farblosen Tafeln aus. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

$C_{14}H_{12}N_2S_2O_{10}$ . Ber. N 6.48, S 14.81.  
Gef. » 6.72, » 14.42.

Die freie Dinitrodibenzylsulfosäure ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in glimmerähnlichen Plättchen. Die Natrium- und Ammonium-Salze sind ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das erstere krystallisirt in lanzettförmigen farblosen Krystallen, löslich in 60 Theilen Wasser von 18°. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Salze sind sehr schwerlösliche krystallinische Niederschläge, welche beim Zusatz von Lösungen der Acetate dieser Basen zur Lösung des Natriumsalzes oder der freien Säure ausfallen.

In kalter Natronlauge gelöst, giebt die Säure keine Färbung mit reducirenden Mitteln, wie Phenylhydrazin oder Zinkstaub. Beim Kochen mit Natronlauge wird sie ohne Bildung eines rothen Zwischenproductes in gelbe Farbstoffe übergeführt. Durch weitere Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron in alkalischer Lösung wird sie in Dinitrostilbendisulfosäure verwandelt. Im Gegensatz zu Letzterer wird sie durch Permanganatlösung in neutraler oder schwach alkalischer, wässriger Lösung nicht angegriffen.

Von Ris und Simon ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die nach diesem Verfahren erhaltene Dinitrodibenzylsulfosäure nicht vollständig mit der von Bender<sup>1)</sup> als gelbe Substanz beschriebenen identisch sei, da sie ein farbloses Product bildet. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu, denn bei der Reinigung des Bender-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 422.

sehen Productes durch Kochen der angesäuerten Lösung mit Blutkohle ist es uns gelungen, ein vollkommen farbloses, krystallinisches Product zu erhalten, welches vollkommen identisch mit dem durch Oxydation erhaltenen ist. Die beiden Producte unterscheiden sich also nur durch einen verschiedenen Grad von Reinheit, das Bender'sche Product ist durch eine kleine Menge eines gelben Farbstoffes verunreinigt.

*pp*-Dinitrostilben-*oo*-disulfosäure.

100 g *p*-nitrotoluolsulfosaures Natrium werden in 2 L warmem Wasser gelöst, 200 ccm Natronlauge (30 pCt. NaOH) und 500 ccm einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron (7 pCt. actives Chlor) hinzugefügt und die Mischung auf 50° so lange erwärmt, bis das unterchlorigsaure Natrium fast ganz verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisirt das Natriumsalz der Dinitrostilbendisulfosäure aus. Wenn das so erhaltene Product noch Dinitrodibenzylidisulfosäure enthalten sollte, wird es noch einmal der Oxydation mit einer weiteren Menge unterchlorigsaurem Natrium und Natronlauge unterworfen.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Natriumsalz in heissem Wasser und setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu. Beim Abkühlen krystallisirt dann die freie Dinitrostilbendisulfosäure in farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:



Die Säure krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln. Die Alkalisalze sind leicht in heissem, ziemlich in kaltem Wasser löslich, dagegen kaum in Wasser, welches Natronlauge oder Salz enthält. Das Natriumsalz krystallisirt in farblosen viereckigen Blättchen, löslich in 25.5 Theilen Wasser von 18°. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Salze sind, wie die der Dinitrodibenzylidisulfosäure, farblose, sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Reine Dinitrostilbendisulfosäure wird nur sehr langsam beim Erhitzen mit Natronlauge verändert, in Gegenwart von Reductionsmitteln werden jedoch sofort gelbe und orange Farbstoffe gebildet. Bei Behandeln mit Natronlauge und einem Reductionsmittel, wie z. B. Zink oder Phenylhydrazin in der Kälte, geht der Bildung der Farbstoffe die einer brillanten safraninrothen Färbung voraus. Das Studium dieser Reaction hat die Identität dieses unbeständigen safraninrothen Productes mit jenem rothen Zwischenproduct, welches bei vorsichtiger Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluolsulfosäure entsteht, sehr wahrscheinlich gemacht. Beide rothe Substanzen bilden reinblaue Bleisalze.

Durch Reduction der Dinitrostilbendisulfosäure in saurer Lösung erhält man die bekannte Diamidostilbendisulfosäure.

Die sogenannte »Dinitrostilbendisulfosäure« von Fischer und Hepp (Ber. 26, 2234), erhalten durch Oxydation ihrer »Dinitrostilbendisulfosäure«, scheint eine andere Constitution zu haben. Die Thatsache, dass diese Verbindung ein gelber Farbstoff ist, macht die ihr zugeschriebene Constitution mindestens sehr zweifelhaft.

*p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure.

20 g dinitrostilbendisulfosaures Natrium werden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und in diese auf ungefähr 10° abgekühlte Lösung lässt man langsam eine Lösung von 8.75 g Kaliumpermanganat in 175 ccm kaltem Wasser einfließen. Nach vollendeter Oxydation wird aufgewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins zu erleichtern, letzterer abfiltrirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des Nitrobenzaldehyds auskrystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Alkalisalze bilden kleine farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser. In wässriger Lösung verbindet sich die Säure mit essigsaurem Anilin unter Bildung eines gelben Niederschlages des Anilids, und mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet sie einen orangeröthen Niederschlag des Hydrazons.

Manchester, Laboratorium der Clayton Aniline Co. Ltd.

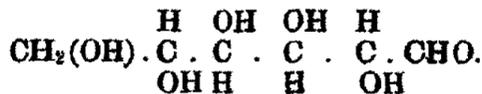
544. A. Wohl und E. List: Abbau der Galactose.

(Eingegangen am 22. December.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Die Configuration der Schleimsäure ist von E. Fischer und E. S. Morell<sup>1)</sup> aus den Beziehungen der Schleimsäure und Taloschleimsäure zu den Rhamnohexonsäuren abgeleitet worden.

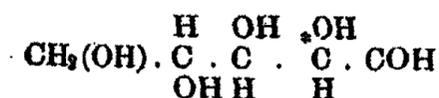
Durch weitere Erwägungen, auf das gleiche thatsächliche Material gestützt, gelangte E. Fischer auch zu der sterischen Formel der *d*-Galactose



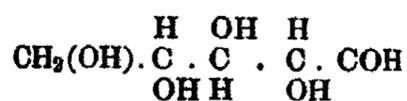
Die lange Reihe von Schlüssen, die hierzu nöthig war, ist durchaus bündig, aber nichtsdestoweniger erscheint es wünschenswerth, das wichtige Ergebniss an neuen experimentellen Thatsachen zu prüfen, wie ja auch die sterischen Formeln für die Zucker der Mannitreihe durch zwei von einander unabhängige Schlussreihen controllirt und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 382.

sicher gestellt worden sind. Eine solche Controlle musste sich auch hier auf die Beziehungen zu den Pentosen gründen lassen. Ein Zucker der obigen Formel wird nach E. Fischer's Verfahren zum Aufbau der Zuckerarten aus einer Pentose



durch Blausäureaddition und Reduction des entsprechenden Säurelactons entstehen. Diese Pentose ist nur durch die sterische Anordnung an dem mit einem Stern bezeichneten Kohlenstoffatom von der Xylose



verschieden, muss also aus Xylose durch Erhitzen der Xylonsäure und Reduction des Lactons der umgelagerten Säure erhältlich sein. Diesen Weg haben vor einiger Zeit E. Fischer und O. Bromberg<sup>1)</sup> eingeschlagen. Die aus der Xylose durch Umlagerung entstandene neue Pentose wurde als Lyxose bezeichnet; dieselbe konnte zwar nicht in Substanz krystallisiert erhalten werden, lieferte aber wohlcharakterisirte Derivate, insbesondere das gut krystallisirte Lacton und Phenylhydrazid der Lyxonsäure. Aus dem Product der Blausäureaddition an die Lyxose konnten die Autoren durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure isoliren und somit einen Zusammenhang zwischen der Lyxose und der Dulcitreihe feststellen. Die Schleimsäure entsteht aber als inactive Verbindung sowohl aus *d*- wie aus *l*-Galactose und deshalb bildet die Auffindung von Schleimsäure bei dieser Reaction wohl eine neue Stütze für die Formel dieser Säure, nicht aber für die Schlüsse, durch welche früher über die sterischen Formeln der *d*- und *l*-Galactose entschieden worden war. Die dafür erforderliche Isolirung des Zuckers selbst, der sich durch Blausäureaddition an die Lyxose bildet, wurde von den genannten Autoren aus Mangel an Material, wie im Hinblick auf die folgende, damals bereits im Gange befindliche Untersuchung aufgegeben.

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns<sup>2)</sup> ein Verfahren gefunden, durch Ueberführung der Oxime der Zuckerarten in Nitrile und Abspaltung von Blausäure Zucker einer höheren Reihe in Zucker der nächst niederen Reihe umzuwandeln. Es wurde so aus *d*-Glucose die *d*-Arabinose erhalten und schon damals der Abbau der Galactose auf die gleiche Art in Aussicht gestellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 581.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 730.

Die Ueberführung der *d*-Galactose in eine bestimmte Pentose ist für die Entscheidung über den Zusammenhang der Dulcitreihe mit den Pentosen natürlich in gleicher Art verwendbar, wie der Uebergang von einer Pentose in die Dulcitreihe durch Aufbau. Da zur Zeit von den vier möglichen Paaren von Pentosen mindestens je ein Glied in Substanz oder in Form wohlcharakterisirter Derivate bekannt ist, genügt es zur Feststellung des gesuchten Zusammenhanges, den durch Abbau der Galactose entstehenden Zucker mit den bekannten Pentosen zu vergleichen.

War die Formel der *d*-Galactose richtig gewählt, so musste die Pentose daraus, wie oben dargelegt worden ist, mit der Lyxose von E. Fischer und O. Bromberg identisch sein. Die nachfolgend beschriebenen Versuche stellen diese Identität ausser jeden Zweifel und bringen somit auf Grund neuen und auf ganz abweichendem Wege gewonnenen, thatsächlichen Materials eine schlagende Bestätigung für die Berechtigung der Schlüsse, mit Hilfe deren E. Fischer die sterischen Formeln der Dulcitreihe abgeleitet hat.

#### Experimenteller Theil.

##### Galactosoxim.

Das Galactosoxim ist zuerst von Rischbieth<sup>1)</sup> beschrieben worden. In besserer Ausbeute wird es nach der früher<sup>2)</sup> bei der Darstellung von Glucosoxim befolgten Methode mittelst alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen. 35.5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 17.5 ccm Wasser heiss gelöst; hierzu lässt man eine ebenfalls noch heisse Lösung von 11.5 g Natrium in 200 ccm käuflichen absoluten Alkohols anfangs langsam, dann rascher hinzufliessen. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Chlornatrium ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach, bis das Filtrat ungefähr 300 ccm füllt. Von dieser Lösung, deren Gehalt an Hydroxylamin jodometrisch bestimmt wurde, wurde die auf den Zucker berechnete Menge nebst kleinem Ueberschuss zu einer Lösung von 50 g Galactose in 35 ccm Wasser gegeben und das Gemisch 2 Stunden lang im Wasserbade auf 70° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Oxim als krystallinisches Pulver ab. Ausbeute 85—90 pCt. der Theorie. Das Oxim war fast rein (Schmp. 173—174°, Rischbieth 176°) und wurde direct zur Darstellung des

##### Pentacetylgalactonsäurenitrils

benutzt. 20 g<sup>3)</sup> trocknes Galactosoxim wurde mit 20 g ebenfalls trockenem, frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1674.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 780.

<sup>3)</sup> Die Verarbeitung grösserer Mengen auf einmal verschlechtert die Ausbeute.

gemischt und dieses Gemisch mit 100 g Essigsäureanhydrid in einem Zweiliterkolben am Rückflusskühler gelinde erhitzt. Nach dem Eintritt der Reaction, die sich durch heftiges Anschäumen und Dunkel-färbung des Gemisches zu erkennen giebt, wird die Flamme entfernt und das Reactionsproduct sofort in eine kalte Lösung der auf Essig-säure berechneten Menge Natriumcarbonat gegossen. Das anfangs schmierige Product setzt sich nach einiger Zeit als feste schwarze Masse am Boden nieder, wird abgesaugt und mit kaltem Wasser aus-gewaschen. Nach dem Trocknen wird der Körper, der, neben dem Pentacetyl-galactonsäurenitril, Zersetzungsproducte und niedere Acetyl-producte enthält, mehrere Mal mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt eine schon ziemlich hell gefärbte Krystallmasse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Ausbeute ungefähr 40 pCt. der Theorie. Noch-mals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkry-stallisirt, ist das Product weiss und schmilzt bei 135° (uncorr.).

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

$C_{16}H_{21}NO_{10}$ . Ber. C 49.61, H 5.43, N 3.62.

Gef. » 49.80, » 5.74, » 3.75.

Das Pentacetyl-galactonsäurenitril ist in Wasser sehr schwer, etwas leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform löslich, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Mit verdünntem Alkali und Eisenoxyduloxydlösung gelinde erwärmt, giebt die Verbindung starke Blausäurereaction und wird da-durch als Oxynitril charakterisirt.

#### Acetamidverbindung der Pentose.

10 g Pentacetyl-galactonsäurenitril in 30 ccm Alkohol heiss gelöst, wurden zu einer Lösung von Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) in 50 ccm 30-procentigem Ammoniak gegossen und nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur in vacuo bei ca. 40° eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak völlig verschwunden war. Die concen-trirte Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen Cyansilber abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die gelösten Silbersalze zu entfernen, mit Thierkohle aufgekocht und nach dem Filtriren wiederum in vacuo eingedampft. Es hinter-bleibt ein dicker Krystallbrei, der, mit heissem Alkohol aufgenommen, 2.5 g der Pentosacetamidverbindung liefert. Dies entspricht einer Ausbeute von ungefähr 40 pCt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, schmilzt die Substanz unter lebhafter Zersetzung bei 222—226° (un-corr.). In den äusseren Eigenschaften und den Löslichkeitsverhält-nissen ist die Pentoseacetamidverbindung der früher<sup>1)</sup> beschriebenen

<sup>1)</sup> loc. cit.

Acetamidverbindung der *d*-Arabinose sehr ähnlich. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt sie aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in langen, zuweilen etwas verflizten Nadeln aus.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

$C_9H_{15}N_3O_6$ . Ber. C 43.27, H 7.20, N 11.20.

Gef. » 43.06, » 7.63, » 11.42.

Die Pentoseacetamidverbindung reducirt Fehling'sche Lösung direct nicht, jedoch nach dem Spalten durch verdünnte Säuren; die Aldehydgruppe des Zuckers ist also durch Acetamid gebunden.

#### Darstellung der Pentose.

Die Spaltung der Pentoseacetamidverbindung nach dem von dem Einen von uns für die *d*-Arabinose angegebenen Verfahren mittelst starker Schwefelsäure, führte wegen der grösseren Empfindlichkeit der vorliegenden Pentose hier nicht zum Ziel. Es mussten deshalb wiederum durch mehrere Versuchsreihen die Bedingungen festgestellt werden, unter denen sich eine vollständige Spaltung der Acetamidverbindung und zugleich eine völlige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammonium, ohne gleichzeitige Zerstörung des gebildeten Zuckers, erzielen liess. Der Zuckergehalt wurde dabei durch das Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung festgestellt, die Umwandlung des Acetamids in essigsaures Ammonium nach der Methode von Ostwald, die darauf beruht, dass essigsaures Ammonium, nicht aber Acetamid mit alkalischer Bromlösung freien Stickstoff liefert.

Auf diese Versuche gründet sich folgendes Verfahren zur Reindarstellung der Pentose; 10 g Acetamidverbindung werden mit 200 g Normalschwefelsäure und 600 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und mit einem Ueberschuss von kohlenstoffsaurem Baryum aufgekocht; die filtrirte Lösung enthält dann, ausser dem Zucker und dem essigsauren Ammonium, nur geringe Mengen Ammoniumsulfat und unzersetztes Acetamid. Dieselbe wird in vacuo auf ca. 20 ccm concentrirt, mit 30 ccm verdünnter, ca. 6-fach normaler Schwefelsäure vermischt und zur Entfernung der Essigsäure 15—20 Mal mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Lösung zweckmässig kalt gehalten wird. Hierauf wird zur Abscheidung der Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und allmählich unter Umrühren ungefähr drei Viertel der berechneten Menge Barythydrat in warmer Lösung, ein Viertel mit kleinem Ueberschuss in kaltgesättigter Lösung zugesetzt, der Ueberschuss durch Kohlensäure sofort entfernt. Die Lösung wird filtrirt und in vacuo eingedampft. Dabei verdunstet das Ammoncarbonat und es hinterbleibt ein nur wenig gefärbter Syrup, der sehr süss schmeckt, einen sehr geringen Aschenrückstand zeigt, jedoch auch nach längerem Stehen nicht krystallisirt. Der Syrup, der ausser dem Zucker nur

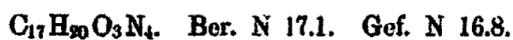
noch Spuren Acetamid enthalten kann, zeigt die charakteristischen Zuckerreactionen: er färbt sich mit Alkalien gelb und reducirt Fehling'sche Lösung. Die Ebene des polarisirten Lichts dreht er nach links. Eine Lösung, die 10.67 pCt. Syrup enthielt und das spec. Gewicht 1.035 hatte, drehte bei 20° im Eindicimeterrohr die Polarisationsebene 1.08° nach links.

Eine Lösung vom spec. Gewicht 1.035 enthält, wenn man die Tabelle für Glucose zu Grunde legt<sup>1)</sup>, die Reinheit des Syrups vorausgesetzt, 9.2 pCt. Trockensubstanz; für die Pentose würde sich daher unter diesen Annahmen die spec. Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = \text{ungefähr } -11.3$$

ergeben.

Der Zucker wird als Pentose charakterisirt durch Bildung von Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure wie durch Bildung eines Pentosazons. Zur Darstellung desselben wird 1 g Pentoseacetamid-Verbindung mit 8 ccm Normalsalzsäure und 6 ccm Wasser eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade, dann unter Zugabe von Natriumacetat mit 1.2 g Phenylhydrazin, die in 1.2 g 50-proc. Essigsäure gelöst sind, eine halbe Stunde auf 70° erhitzt. Das Pentosazon scheidet sich schon während des Erhitzens als Oel ab, das nach dem Erkalten erstarrt, wobei der übrige Theil in Flocken ausfällt; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt es constant bei 159–160°, wie das Xylosazon und ist, wie dieses, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich.



Die Identität des Osazons mit dem Xylosazon zeigt, dass die beim Abbau der Galactose entstehende Pentose sich von der Xylose nur durch die räumliche Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem in nachstehender Formel mit \* bezeichneten Kohlenstoffatom:



unterscheiden kann.

Der erhaltene Zucker konnte danach, wenn nicht das optisch Isomere der Xylose vorlag, was von vornherein höchst unwahrscheinlich war und mit der an dem Syrup beobachteten Drehung auch nicht in Einklang gestanden hätte, die von Fischer und Bromberg<sup>2)</sup> durch Umlagerung der Xylose dargestellte Lyxose sein.

<sup>1)</sup> Dies ist mit grosser Annäherung zulässig, da die spec. Gewichte der verschiedenen Zucker in Lösungen von gleichem Procentgehalt nahezu gleich sind.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 581.

Darüber musste die

#### Oxydation der Pentose

endgiltig entscheiden. Hierzu wurde anfangs die Acetamidverbindung benutzt, die nach ihrer Spaltung mit Normalsalzsäure direct mit Brom oxydirt wurde. Die anwesende Essigsäure sowohl, wie die Ammoniumsalze und das noch vorhandene, freie Acetamid stören jedoch den normalen Verlauf der Reaction. Schon nach dem Hinzufügen des Broms zur hydrolysirten Lösung scheidet sich ein schmutzigbrauner Körper ab, der nicht weiter untersucht wurde, aber, wie auch das Entstehen anderer Nebenproducte, eine völlige Reinigung des gesuchten Oxydationsproductes hindert.

Die Reindarstellung der Säure gelingt erst bei der Verarbeitung des möglichst reinen Zuckers; 3 g des auf die oben beschriebene Weise dargestellten Syrups werden nach der für die Xylonsäure angegebenen Vorschrift von Allen und Tollens<sup>1)</sup> in 15 ccm Wasser gelöst und mit 6 g Brom bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis alles Brom in Lösung gegangen war. Die Lösung bleibt 3 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Hierauf wird das überschüssige Brom durch rasches Erhitzen in einer Porzellanschale unter Umrühren verjagt, der gebildete Bromwasserstoff durch Silbercarbonat entfernt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat nach dem Abfiltriren des Schwefelsilbers in vacuo eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird die Pentonsäure mit zweifach basisch essigsaurem Blei als basisches Bleisalz gefällt, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Das Bleisalz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird das Filtrat zuerst in vacuo, dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, der schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Wird derselbe nach der von Fischer und Bromberg für das Lyxonsäurelacton angewandten Methode mit der 20-fachen Menge Essigester bis zur Erschöpfung extrahirt und der Essigester auf ein Viertel seines Volumens concentrirt, so scheidet sich beim Erkalten das

#### Lyxonsäurelacton

in weissen Prismen ab. Dieselben sind leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und zeigen den Schmp. 112° (Fischer und Bromberg haben für Lyxonsäurelacton 113—114° angegeben). Den vollen Beweis für die Identität giebt die Drehung des Lactons.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 260, 306.

Eine frischbereitete wässrige Lösung, die 10.15 pCt. des Lactons enthält und das spec. Gewicht 1.039 hat, dreht bei 17° im Eindicimeterrohr 8.71° nach rechts. Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]_D = +82.6,$$

was mit der von Fischer und Bromberg beobachteten Zahl +82.4 gut übereinstimmt.

#### Phenylhydrazid der Lyxonsäure.

Dasselbe wird nach Vorschrift obengenannter Forscher durch Erwärmen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhalten. Zur völligen Reinigung wird es 2 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt, so gereinigt, den constanten Schmp. 162—163°, der mit dem von Fischer und Bromberg beobachteten völlig übereinstimmt, ebenso entsprechen die Lösungsverhältnisse völlig den früheren Betrachtungen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Phenylhydrazid mit Krystallwasser<sup>1)</sup>.

#### 545. John Procházka: Oxydation des Naphtalins mittelst Permanganat.

(Kingegangen am 18. November.)

Ein Verfahren mittelst Permanganat Phtalsäure darzustellen ist zuerst von R. Henriques<sup>2)</sup> beschrieben worden. Er gelangt zu derselben durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphtol in alkalischer Lösung und des dabei gebildeten Zwischenproductes, der sogenannten Phtalonsäure, in saurer Lösung mittelst Braunstein. Seitdem hat J. Tscherniac sich die Darstellung der Phtalonsäure aus Naphtalin mittelst Permanganat und Manganaten<sup>3)</sup> patentiren lassen. Ueber die genauen Bedingungen, wie diese Oxydation auszuführen ist, sind in dem betreffenden Patente keine Angaben gemacht.

Gelegentlich einer Reihe von Versuchen zur Ermittlung einer technischen Methode Phtalsäure darzustellen, wurde von mir schon im Jahre 1890 die Entdeckung gemacht, dass bei Einhaltung der

<sup>1)</sup> Bertrand, Bull. soc. chim. 1896, 592. Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 2068.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1608.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 79 693 v. 23. März 1894; D. R.-P. 86 914 v. 14. November 1895.

richtigen Bedingungen die Oxydation des Naphtalins mittelst Permanganat zu Phtalonsäure und der letzteren zu Phtalsäure einen fast quantitativen Verlauf nimmt.

Eine Wiederholung von Henriques' Versuchen bestätigte dessen Resultate; die Qualität des Productes liess jedoch viel zu wünschen übrig. Diese Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da der Gedanke, dasselbe Verfahren auf Naphtalin anzuwenden, nicht ferne lag. Die Schwerlöslichkeit des Ausgangsproductes schien dem Erfolge im Wege zu stehen. Beim Mischen von feingemahlenem Naphtalin mit kalter Permanganatlösung wird diese letztere theilweise zu Mangansuperoxyd reducirt, jedoch erfolgt der Process langsam und die Reduction ist nicht vollständig. Durch Entfernen des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure, Filtriren vom Ueberschuss des Naphtalins, Ansäuern und Oxydiren des Products zu Phtalsäure wurde die Bildung von Phtalonsäure nachgewiesen. Die Phtalsäure krystallisirt dabei in grossen Nadeln von vorzüglicher Qualität aus. Die Beobachtung, dass Naphtalin in merklichen Mengen in kochendem Wasser löslich ist, führte zu dem Versuche, die Oxydation bei dem Siedepunkt des Wassers auszuführen. Die Reduction des Permanganats erfolgt hierbei augenblicklich, und so lange man davon absieht, alles Naphtalin zu oxydiren, werden durch die folgende Oxydation der gebildeten Phtalonsäure in saurer Lösung mit Mangansuperoxyd ausgezeichnete Ausbeuten an Phtalsäure erhalten. Mit 100 g commerciellen Permanganats wurden so 17 g *o*-Phtalsäure erhalten. Die theoretische Ausbeute würde 19–20 g betragen, vorausgesetzt, dass bei der alkalischen Oxydation nur Phtalonsäure entsteht.

Das überschüssige Naphtalin, 3–4 Mal so viel als von der Theorie verlangt wird, ist leicht zu trennen, und wie weit die Oxydation desselben zu führen ist, ist jedenfalls abhängig von der Wirksamkeit der Rührvorrichtung, die für eine möglichst feine Vertheilung des geschmolzenen Naphtalins während der Oxydation zu sorgen hat. Einer ökonomischen Ausbeutung dieses Verfahrens steht nur der Preis des Permanganats entgegen.

New-York, November 1897.

546. Joh. Pinnow und M. Wegner: Ueber Derivate des Tetramethyl-*m*-phenylendiamins.

(Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 20. December.)

In der Voraussetzung, völlig alkylirte Polyamide des Benzols möchten sich durch Beständigkeit gegen Luft und Licht vor den nicht alkylirten Producten auszeichnen, wofür auch das von St. v. Niementowski<sup>1)</sup> beobachtete Verhalten des *o*-Tetramethyltoluylendiamins sprach, sollte zunächst das  $\alpha$ -Hexamethyltriamidobenzol untersucht werden. Geeignet für seine Darstellung schien das von O. N. Witt<sup>2)</sup> beschriebene Nitrosotetramethyl-*m*-phenylendiamin, für welches die Constitution (N.N. NO 1.3.4), wenngleich selbstverständlich, eines directen Beweises bisher entbehrte. Dieser ist nunmehr zugleich in den folgenden Zeilen erbracht worden, indem das entsprechende Amidotetramethylphenylendiamin sowohl wie das seiner Constitution nach bekannte  $\alpha$ -Diamidodimethylanilin in das Jodmethylat des Hexamethyltriamidobenzols übergeführt und die Körper identificirt wurden. Der Versuch, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°  $\alpha$ -Triamidobenzol zu erhalten, misslang, da als einziges krystallisirtes Product bei dieser Operation Salmiak erhalten, mithin wenigstens eine Amidogruppe abgespalten wurde<sup>3)</sup>.

Bezüglich der Darstellung des *m*-Dinitrobenzols und des Phenylendiamins, die nach den in S. Levy's Anleitung zur Darstellung organischer Präparate gegebenen Vorschriften nicht glücken wollte, sei auf die Dissertation des Einen (W.) von uns verwiesen.

Zur Gewinnung des Tetramethyl-*m*-phenylendiamins erhitzen Wurster und Morley<sup>4)</sup> Phenylendiamin (10 g) mit Salzsäure (16 g) und Methylalkohol (20 g) acht Stunden auf 180—190°. P. van Romburgh<sup>5)</sup> verwendet einen Ueberschuss von Methylalkohol, behandelt die mit Alkali aus dem Methylierungsgemisch abgeschiedene Base mit Essigsäureanhydrid und fractionirt. Die nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten befriedigten uns nicht. Wir zogen es vor, durch zweimalige Behandlung des Phenylendiamins mit Bromwasserstoff und Methylalkohol eine möglichst vollständige Methylierung zu erzielen und aus den Halogenalkyladditionsproducten des Tetramethylphenylendiamins das Halogenalkyl durch Erhitzen mit Ammoniak abzuspalten. Trockne Destillation oder Erhitzen mit Kali ist nicht anzurathen; es tritt Zersetzung ein. Ueberführung in die entsprechenden Ammonium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 877.

<sup>3)</sup> Vergl. J. Meyer, diese Berichte 30, 2568.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 12, 1814.

<sup>5)</sup> Rec. d. trav. chim. 7, 1.

basen durch Silberoxyd und Abspaltung von Alkohol durch Erhitzen mit Wasser<sup>1)</sup> lässt Oxydation befürchten.

30 g *m*-Phenylendiaminbromhydrat wurden mit 31 ccm Methylalkohol 6–10 Stunden auf 140–145° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wurde mit 12.5 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht und 15.5 ccm Methylalkohol nochmals 10 Stunden auf die gleiche Temperatur erhitzt. Ein Abdestillieren des bei der ersten Operation sich bildenden Wassers, das anfangs ausgeführt wurde, erwies sich im Verlaufe der Arbeit als überflüssig. Nach neuem Öffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wird die Masse fünf Stunden bei 180° mit 33 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht behandelt. Der Röhreninhalt bildet zwei Schichten, eine dunkelbraune obere, aus fast reinem Tetramethylphenylendiamin bestehend, und eine hellbraune wässrige Lösung von Ammoniak, Bromammonium und deren Methylierungsproducten<sup>2)</sup>. Die Masse wird mit Aether durchgeschüttelt, um dem Wasser den Rest des Tetramethylphenylendiamins zu entziehen und die mit Kali getrocknete ätherische Lösung destillirt. Bei 266.7° (corr.) und 761 mm Barometerstand geht reines Tetramethyl-*m*-phenylendiamin über. Ausbeute bis 96 pCt. der Theorie. Wurster und Morley geben den Siedepunkt zu 265° (corr.), P. van Romburgh zu 266–267° bei 748 mm Barometerstand an. Die Base ist wasserhell, färbt sich erst bei längerem Stehen, zeigt sich also wesentlich beständiger, als das nicht methylierte Product. Ihr spec. Gewicht beträgt bei 15.8° 0.9849, bei 17.2° 0.9826, bei 29.8° 0.9661, bei 44° 0.9624. P. van Romburgh giebt 0.92 bei 15° an. Platinchlorid giebt eine gelbe Krystallausscheidung, oxydirt aber zugleich. Kaliumwismuthjodid giebt eine zinnoberrothe Fällung, Eisenchlorid färbt allmählich tief purpurroth; ob letztere Erscheinung von einer geringen Beimischung an *o*-Körper herrührt, bleibt unentschieden.

#### Amido-tetramethyl-*m*-phenylendiamin.

50 g des nach O. N. Witt's Vorschrift dargestellten Nitrosotetramethylphenylendiamin-chlorhydrates werden in ein Gemisch von 196 g Zinnchlorür und 110 g Salzsäure von 1.15 spec. Gewicht in kleinen Portionen eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes aus. Das Tetramethyltriamidobenzol wird in der für  $\alpha$ -Diamidodimethylanilin angegebenen Weise<sup>3)</sup> isolirt und, da Kali auf die Base einwirkt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet; nach dem Abziehen des Aethers wird die Base in vacuo destillirt. Sie geht wasserklar über

<sup>1)</sup> Städeler und Bauer, diese Berichte 19, 1940.

<sup>2)</sup> Es entsteht bei der Reaction vornehmlich Methylamin, neben geringen Mengen Dimethyl- und Trimethyl-Amin. <sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1053.

bei 45 mm Barometerstand und 180.5°, 47 mm und 182°, 86 mm und 198.5°, 112 mm und 209.4°; destillirt wurde über freier Flamme, sodass eine theilweise Ueberhitzung der Dämpfe nicht ausgeschlossen erscheint. Die Base färbt sich allmählich dunkler bis schwarz und muss daher möglichst schnell verarbeitet werden. Sie erstarrte nicht bei -18°, ätzt stark die Haut, reducirt Platinchlorid, giebt mit Quecksilberchlorid keine Fällung. Ihr spec. Gewicht bezogen auf Wasser von 4° ist bei 22° 1.0203. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 54.5 pCt. der Theorie, berechnet auf Tetramethylphenylendiamin.

$C_{10}H_{17}N_3$ . Ber. C 67.04, H 9.5, N 23.46.  
Gef. » 66.61, 67.68, » 9.63, 9.56, » 23.62.

Das Chlorhydrat wurde erhalten durch Lösen von 5 g Base in 9 g Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht, Eindampfen zur Syrupconsistenz, Fällen mit absolutem Alkohol und Waschen mit solchem event. unter Anreiben. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab. Das Salz bildet ein Krystallpulver, das sich an feuchter Luft bald blau bis schwarz färbt, sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löst. Schmp. 164° (uncorr.). Zur Analyse wurde es mit Soda geglüht, da selbst bei nicht unbedeutenden Mengen Salpetersäure die Base aus Silbernitrat metallisches Silber abscheidet.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$ . Ber. HCl 23.97. Gef. 28.91.

Die Base bindet also ebenso wie das nicht methylierte Product<sup>1)</sup> nur 2 Mol. Salzsäure.

Das Bromhydrat, aus Base (2 g) und Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gewicht beim Abkühlen und Agitiren erhalten, wird in gleicher Weise gereinigt. Es schmilzt bei 179° (uncorr.) und schäumt, wie das Chlorhydrat, bei weiterem Erhitzen auf.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HBr$ . Ber. HBr 47.51. Gef. 47.45.

Das Jodhydrat fällt sofort beim Mischen von 8.6 g Jodwasserstoffsäure von 52 pCt. und 2 g Base aus; es wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser wieder gelöst und mit Alkohol gefällt. Schwach gelbliche, sechseckige Prismen, die nach vorheriger, theilweiser Zersetzung bei 175° (uncorr.) schmelzen; leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HI$ . Ber. HI 58.85. Gef. 59.25 (nach Carius).

Das Sulfat, aus Base und Schwefelsäure in ätherischer Lösung dargestellt, zerfließt an der Luft und wird im Exsiccator nicht wieder fest. Das Zinnchlorürdoppelsalz, bei der Reduction erhalten, bildet stark glänzende, monokline Krystalle, die in heissem, salzsäurehaltigem Wasser mässig und unzersetzt löslich sind, mit viel Wasser aber dissociiren. Schmp. 171° (uncorr.).

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2HCl, 2SnCl_2$ . Ber. Cl 33.71, Sn 37.46.  
Gef. » 34.07, 34.11, » 37.50, 37.67.

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 19, 1253.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, besteht aus kleinen, hochgelben, federförmig oder strahlig vereinigten Prismen, die bei 169° (uncorr.) unter Aufschäumen schmelzen, nachdem bereits vorher die Zersetzung begonnen. Es ist leicht löslich in Benzol, weniger in heissem Wasser und Methylalkohol, mässig in warmem Aether, Aethyl- und Amylalkohol.

$C_{10}H_{17}N_3 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Ber. C 41.46, H 3.60.  
Gef. » 41.73, » 4.19.

#### Acetylamido-tetramethylphenylendiamin.

2.5 g Tetramethyltriamidobenzol wurden mit 10 g Eisessig 10 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Abblasen der Essigsäure mit Wasserdampf wurde das Acetylproduct mit Soda und Kochsalz gefällt, abgesaugt, scharf abgepresst, nochmals in Wasser gelöst und ausgesalzen, endlich mit Benzol angerieben, nach Zugabe des gleichen Volumens Ligroin abgesaugt und aus Ligroin umkrystallisirt: Glashelle, stark glänzende, tafelförmige Krystalle, die bei 85° schmelzen, in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin, sich leicht, in warmem Ligroin mässig, in kaltem schwer lösen. Die kalt gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen.

$C_{12}H_{19}N_3O$ . Ber. N 19.01.  
Gef. » 19.24.

#### Benzoylamido-tetramethylphenylendiamin-pikrat.

Benzoylchlorid (1.4 g) und Tetramethyltriamidobenzol (1.8 g) reagieren selbst in ätherischer Lösung äusserst heftig aufeinander; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit trockenem, feingepulvertem Kaliumcarbonat (1.8 g) noch 1 Stunde im Sieden erhalten; dann wurde zur Zerstörung des unveränderten Benzoylchlorids mit Wasser geschüttelt. Das beim Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel erstarrte auch nicht nach der Destillation in vacuo, weshalb seine ätherische Lösung mit Pikrinsäure gefällt und das Pikrat zur Reinigung aus alkoholischer Lösung mit Aether niedergeschlagen wurde: Hellgelbes Krystallpulver, aus kurzen, vierkantigen, vielfach kreuzweise durchwachsenen Prismen bestehend; Schmp. 128° (uncorr.). Es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methylalkohol, mässig in warmem Benzol, Aethylalkohol und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien, Amylalkohol, Aether, Ligroin, Schwefel- und Tetrachlor-Kohlenstoff.

$C_{17}H_{21}N_3O \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Ber. C 53.93, H 4.69, N 16.41.  
Gef. » 53.77, 53.76, » 4.94, 4.87, » 16.81.

**Tetramethyldiamidophenylharnstoff**

erhält man aus Tetramethyltriamidobenzol (2 g), Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht (2.2 g) und Kaliumcyanat (0.9 g) beim allmählichen Erwärmen im Wasserbade und durch Umkrystallisiren der Ausscheidung aus Benzol in geringer Ausbeute. Bei Anwendung einer grösseren Menge Kaliumcyanat, um sämtliche Salzsäure zu binden, ist die Ausbeute schlechter und das Product unreiner. Am besten eignet sich zur Darstellung das frisch bereitete Sulfat. Das Tetramethyldiamidophenylcarbamid bildet mikroskopisch kleine Nadeln, die in heissem Aceton, Benzol, Chloroform leicht, in warmem Aether, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Benzol schwer löslich, unlöslich in Ligroin sind. Schmp. 173° (uncorr.).

$C_{11}H_{19}N_4O$ . Ber. N 25.22. Gef. N 25.39.

**asym.-Tetramethyldiamidocarbanilid**

wird aus Base (1 g) und Phenylcyanat (0.7 g) in ätherischer Lösung erhalten und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 175° (uncorr.), bildet glänzende, vierkantige Prismen, die in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Aether leicht löslich sind. Ausbeute 1.2 g.

$C_{17}H_{23}N_4O$ . Ber. C 68.46, H 7.38.

Gef. » 68.30, » 7.64.

**asym.-Tetramethyldiamidosulfocarbanilid**

krystallisirt aus der alkoholischen Lösung (10 ccm) von Base (0.7 g) und Phenylsenföl (0.6 g) nach längerem Stehen aus; auch ein- bis zwei-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mag von Nutzen sein; wird aus Petroläther (ca. 0.6 L) in kleinen, zerbröckelnden Krystallen erhalten vom Schmp. 143° (uncorr.), die sich leicht in Schwefelkohlenstoff und warmem Chloroform, mässig in Aethylalkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin, warmem Aceton und Methylalkohol, nicht in Aether lösen.

$C_{17}H_{22}N_4S$ . Ber. S 10.19, N 17.33.

Gef. » 10.16, » 18.17.

**Tetramethyldiamidophenylurethan-pikrat.**

Tetramethyltriamidobenzol (1 g) und Chlorkohlensäuremethylester (0.6 g) geben bei Gegenwart von trockenem Natriumcarbonat (1 g) in ätherischer Lösung kein krystallisirtes Urethan, weshalb dessen Pikrat dargestellt und aus Alkohol-Aether fractionirt umkrystallisirt wurde: Schwere, hellgelbe Blättchen, die bei 167° (uncorr.) schmelzen, sich leicht in Aceton und warmem Methylalkohol, mässig in warmem Benzol, Aethylalkohol und Chloroform, schwer in den letzten kalten Solventien und Aether lösen.

$C_{12}H_{19}N_3O_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Ber. 41.44, H 3.60, N 18.13.

Gef. 41.51, 41.53, » 3.78, 3.97, » 17.90.

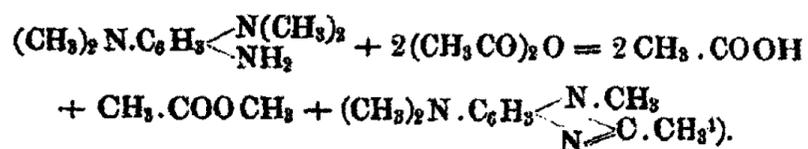
## Tetramethyldiamidobenzolsulfanilid.

1 g Base wird in ätherischer Lösung mit Benzolsulfochlorid (1 g) und trockner, zerriebener Soda (1 g) eine Stunde im Sieden erhalten: es wird noch warm filtrirt, mit Aether nachgewaschen, das Filtrat mit Sodalösung geschüttelt, von Schmierem abgegossen und auf ein geringes Volumen eingeeengt. Nach kurzem Stehen in einer Kältemischung scheiden sich Krystalle aus, die scharf abgepresst, einmal aus Aether, dann aus Ligroin umkrystallisirt werden: Vierkantige, zu Tafeln vereinigte Prismen vom Schmp. 84°, die sich leicht, zumal in der Wärme, in fast allen organischen Solventien lösen. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein. Die Ausbeute war gering.

$C_{15}H_{21}N_2SO_2$ . Ber. N 13.08, S 9.97.

Gef. » 13.37, » 9.92.

Amidotetramethylphenylendiamin und Essigsäureanhydrid sollten gemäss der wahrscheinlichen Constitution des Ersteren nach folgender Gleichung reagiren:



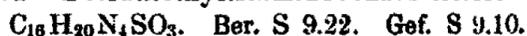
Durch einen Versuch mit  $\alpha$ -Diacetyldiamidodimethylanilin wurde zunächst festgestellt, dass bei 155–160° kein Acetylkörper, sondern nur Condensationsproduct entsteht, die Reaction zur Charakterisirung von *o*-Diaminen sich also durchaus auch dann eignet, wenn die eine Amidogruppe völlig alkylirt ist. 3 g Diacetyldiamidodimethylanilin gaben, 4 Stunden im Rohr mit 5 ccm Essigsäureanhydrid auf 157–159° erhitzt, 2.25 g rohes Acetylamidodimethylbenzimidazol = 89 pCt. der Theorie, aus denen nach der Behandlung mit Alkohol-Aether und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle 1.5 g resultirten. Als nunmehr 2 g Tetramethyldiamidobenzol und 10 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden im Rohr auf 150–160° erhitzt wurden, schmolz die aus der Reaktionsmasse mit Ammoniak und Kochsalz abgeschiedene Base nach wiederholtem, fractionirtem Umkrystallisiren aus Ligroin unter vorherigem Sintern bei 86–87°, war mit dessen Dämpfen, auch beim Erwärmen für sich auf dem Wasserbade, ja bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig; ihre Menge reichte zur Analyse nicht aus. Doch scheint die gewünschte Condensation eingetreten zu sein; denn beim Kochen mit Salzsäure wurde kein oxydables Product gewonnen; beim Erwärmen machte sich der süssliche Geruch der Benzimidazole bemerkbar; auch gab die Substanz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 605.

den dieser Körperklasse eigenthümlichen Niederschlag mit Quecksilberchlorid. Endlich wirkte salpetrige Säure auf das mit Salzsäure gekochte Product unter Bildung eines rothen, in Säuren löslichen Oeles ein, das nicht die Liebermann'sche Nitrosoreaction gab, vermuthlich eines Nitrokörpers.

Auf Dimethylanilin wirkt selbst bei 250° Essigsäureanhydrid nicht ein, wenn man von den geringen Mengen Tetramethyldiamidodiphenylmethan absehen will, dessen Entstehung aus diesen Körpern bei Luftzutritt Reverdin und de la Harpe<sup>1)</sup> beobachtet haben.

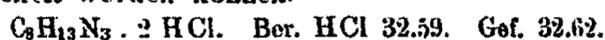
Tetramethyl-*m*-phenylendiamin-azo-benzolsulfosäure, in bekannter Weise dargestellt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bildet eine braunrothe, krümelige Masse, die bei 189° (uncorr.) schmilzt, in den gewöhnlichen organischen Solventien, ausgenommen Aceton, nicht löslich ist, von Mineralsäuren und Alkalien mit rother Farbe aufgenommen wird und bei der Spaltung durch Reduction das oben beschriebene Tetramethyltriamidobenzol liefert.



Das aus der Farbsäure erhaltene Tetramethyltriamidobenzol destillirt bei 195° (uncorr.) und 80 mm bzw. 197.8° (uncorr.) und 84 mm Barometerstand, giebt ein Pikrat vom Schmp. 165° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_8 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  Procente. C 41.46, H 3.6, Gef. C 41.74, H 4.08], ein Zinndoppelsalz vom Schmp. 171° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_8 \cdot 2 \text{HCl} \cdot 2 \text{SnCl}_2$ . Procente Sn 37.46, Cl 33.71; Gef. Sn 37.71 Cl 33.60], und ein asym. Tetramethyldiamidocarbanilid vom Schmp. 174° (uncorr.), [Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ . Procente N 18.79; Gef. 18.95, 18.86].

#### Methylierung des $\alpha$ -Diamidodimethylanilins und des Tetramethyltriamidobenzols.

Zur Charakterisirung des  $\alpha$ -Diamidodimethylanilins seien einige Siedepunkte und die Beschreibung einiger seiner Salze gegeben. Es geht über bei 188° (corr.) und 35 mm Barometerstand, 195.5° und 40 mm, 199° und 45 mm, 207.1° und 60 mm, 218.9° und 90 mm. Das Chlorhydrat wurde aus Base und Salzsäure von 1.18 spec. Gewicht unter starker Kühlung und Zusatz von absolutem Alkohol in kleinen Kryställchen vom Schmp. 225° (uncorr.) erhalten, die sich an der Luft leicht bräunen, durch Alkohol jedoch von den Oxydationsproducten befreit werden können.



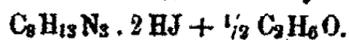
Das Bromhydrat, durch Zusammengeben von Base und Bromwasserstoffsäure von 48 pCt., Kühlen, Agitiren, Absaugen und Decken

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 7, 211.

mit Alkohol gewonnen, ist haltbarer an trockner Luft; es schmilzt bei  $207^{\circ}$  (uncorr.) unter Aufschäumen. Licht scheint Zersetzung zu bewirken.

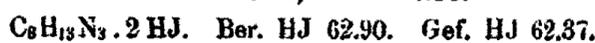


Das Jodhydrat, in gleicher Weise dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet seidenglänzende Blätter, die bei  $190^{\circ}$  (uncorr.) nach vorher beginnender Zersetzung unter Aufschäumen schmelzen und  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallalkohol enthalten.



Ber. HJ 59.54,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  5.35.

Gef. » 59.74, » 5.24.



30 g Diamidodimethylanilinbromhydrat wurden mit 18 g Methylalkohol fünf Stunden auf  $130\text{--}140^{\circ}$  erhitzt, nach dem Oeffnen des Rohres und Entweichen des Brommethyls wurde bei  $0^{\circ}$  gesättigte Bromwasserstoffsäure (2 g) und Methylalkohol (7 g) nachgefüllt und die Masse ca. 10 Stunden auf  $130\text{--}140^{\circ}$  erhitzt. Endlich wird zur Abspaltung von Brommethyl der Rohrinhalt vier Stunden mit Ammoniak von 0.91 spec. Gewicht bei  $190\text{--}195^{\circ}$  behandelt<sup>1)</sup>. Durch Ausäthern des Rohrinhaltes, Trocknen der Lösung mit Kaliumcarbonat und Destillation des Aetherrückstandes in vacuo wird das  $\alpha$ -Hexamethyltriamidobenzol in einer Ausbeute von nicht über 15 pCt. der Theorie erhalten. Bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen war eine exacte Bestimmung des Siedepunktes nicht zu erwarten. Beobachtet wurde  $184^{\circ}$  (corr.) bei 40 mm und  $210^{\circ}$  bei 136 mm Barometerstand. Die anfangs wasserhelle Base oxydirt sich bald.



Gef. » 69.00, 69.23, » 10.51, 10.08, » 19.76, 19.79.

Krystallisirende Salze oder Doppelsalze waren nicht darzustellen; zum Vergleiche musste also das Jodmethyladditionsproduct dienen. Das Hexamethyltriamidobenzol wurde 7 Stunden in methylalkoholischer oder Benzollösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Durch Aether wurde die Ausscheidung vervollständigt, von neuem die Substanz in Methylalkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Aether gefällt und noch einige Male aus Methylalkohol-Aether umkrystallisirt. Der Körper bildet flimmernde

<sup>1)</sup> Während eine Methylierung bei unnöthig hoher Temperatur die Reinheit des Productes beeinträchtigt, darf die Abspaltung nicht unter  $190^{\circ}$  vorgenommen werden, soll sie anders vollständig sein. Auch so hält es schwer, ein völlig bromfreies Product zu gewinnen, und zeigten die ersten Jodmethylate, die mit solcher, noch bromhaltiger Substanz gewonnen waren, einen höheren Schmelzpunkt, als die reinen Producte. Denn auch durch Destillation in vacuo ist das Brommethyl nicht völlig abzuspalten.

Nadeln, die bei 160° sich zusammenzuziehen beginnen und bei 164° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Wasser und Eisessig sind dieselben leicht löslich, unlöslich in den übrigen organischen Solventien.

In der eben beschriebenen Weise wurde auch das Amidotetramethylphenylendiamin in das Hexamethyltriamidobenzol übergeführt. Die Ausbeute betrug bis 16.5 pCt. der Theorie. Die Base destillierte bei 204° (corr.) und 98 mm Druck. Das aus derselben gewonnene Jodmethyladditionsproduct schmolz bei 164.5° (uncorr.), nachdem bei 159° die Contraction begonnen, und bildete beiderseits lang zugespitzte, dreikantige Nadeln, die auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen völlig dem erstbeschriebenen entsprachen.

Beim Trocknen bei 100° verlor der aus  $\alpha$ -Diamidodimethylanilin dargestellte Körper 14.15 pCt. an Gewicht und das rückständige Product zeigte einen Jodgehalt von 49.65 pCt. (I). Das exsiccator-trockne Product enthielt Procente J 53.8 (II), 54.6 (III), 54.37 (IV) und Procente N 6.42 (V). Das aus dem Tetramethyltriamidobenzol dargestellte Jodmethylat gab (exsiccator-trocken):

Procente J 54.55 (VI), C 29.57, H 5.81 (VII).

Endlich wurde eine Probe von Letzterem bis zu einem Gewichtsverlust von 8.7 pCt. bei 100° getrocknet, der Jodgehalt wurde nunmehr zu 59.56 pCt. (VIII) gefunden.

Aus Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und den Jodbestimmungen geht die Identität beider Körper hervor; dem Amidotetramethylphenylendiamin kommt also die von vornherein für wahrscheinlich gehaltene Formel  $N_2N_2NH_2 \cdot 1.3.4$  zu.

Aus der Analyse I im Vergleich zu den übrigen Jodbestimmungen ergibt sich, dass der bei 100° erlittene Gewichtsverlust nicht allein auf Kosten etwaigen Krystallalkohols zu setzen ist, sondern auch Jodmethyl entweicht. Andererseits steigt der Jodgehalt zunächst an, wie die Analyse VIII beweist, was nur auf einen Gehalt an Krystallalkohol zurückzuführen ist, da ja wasserfreier Methylalkohol als Krystallisationsmittel angewandt wurde. Weil ferner die Formel  $C_6H_3N_3(CH_3)_3 \cdot 3 CH_3J$  60.19 pCt. Jod verlangt, nach Analyse VIII 59.56 pCt. J gefunden wurden und Jod und Stickstoff nach Analyse II bis VI im Verhältnisse 1:1.07 vorkommen, so muss ein methylalkoholhaltiges Trijodmethylat vorliegen. Ein solches verlangt beim Vorhandensein von 1 Molekül Methylalkohol 56.9 pCt. Jod

2 Molekülen	»	54.66	»	»
3	»	52.26	»	»
Gefunden wurden im Mittel	. . . . .	54.33	»	»

Als Formel ist demnach aufzustellen  $C_6H_3N_3(CH_3)_6 \cdot 3 CH_3 J + 2 CH_3.OH$ , woraus sich nachstehende Zusammensetzung berechnet, welche Zahlen mit den gefundenen genügend übereinstimmen:

Procente C 29.27, H 5.45, N 6.03, J 54.66.

Auch der bei vorsichtigem Trocknen ermittelte Krystallalkoholgehalt (8.7 pCt.) bestätigt obige Formel, die 9.3 pCt. verlangt.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Trijodmethylat ein Molekül Jodmethyl abspaltet, verweist auf die Analogie dieses Körpers mit den Salzen der Triamine, welche nur zwei Moleküle Halogenwasserstoff enthalten.

#### Dinitrotetramethylphenylendiamin.

Endlich galt es zu prüfen, ob die zur Dinitrirung des Dimethylanilins angewandte Methode<sup>1)</sup> sich auch beim Tetramethylphenylendiamin bewähren würde.

2 g Tetramethyl-*m*-phenylendiamin wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser gelöst und bei  $-5^\circ$  mit einem Gemenge von 16 ccm Wasser und 16 ccm Salpetersäure von 1.38 spec. Gewicht versetzt. Bei  $+15^\circ$  schied sich ein Oel aus, das durch Abkühlen mit einer Kältemischung und Agitiren zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder mässig verdünnter Essigsäure amkrystallisirt. Es waren 2 Nitrogruppen eingetreten.

$C_{10}H_{14}N_4O_4$ . Ber. C 47.24, H 5.51, N 22.05.  
Gef. » 47.50, 47.07, » 5.73, 5.45, » 22.52, 22.23.

#### 547. Joh. Pinnow: Die Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins.

(Eingegangen am 20. December.)

Das *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin<sup>2)</sup>, erhalten aus Dimethyl-*p*-toluidin und salpetriger Säure, liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure neben Dimethyltolylendiamin einen chlorhaltigen Körper, wie solche des Oefferen in ähnlichen Fällen beob-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1053.

<sup>2)</sup> Das *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin habe ich jetzt auch in festem Zustande gewonnen; es schmilzt — nach wiederholtem Umkrystallisiren aus sehr wenig Methylalkohol unter Zuhilfenahme einer Kältemischung — bei  $24.5-25^\circ$ . Seit es einmal krystallisirt erhalten ist, scheidet es sich selbst ohne Impfen oder starke Kühlung aus dem in üblicher Weise isolirten Oele in grossen sechsseitigen Säulen aus.

achtet sind<sup>1)</sup>, und eine feste, hochsiedende Base, die seiner Zeit auf Grund der Analyse des Pikrates ihres geringeren Wasserstoffgehaltes wegen für ein Tolidinderivat angesehen wurde. Den chlorhaltigen Körper zu isoliren gelang nicht. Auch als die Fractionen, welche denselben in grösserer Menge enthalten mussten, mit Essigsäureanhydrid (2 ccm auf 1 g Base) 2 Stunden auf 145—155° im geschlossenen Rohre erhitzt wurden, wobei in bekannter Weise<sup>2)</sup> unter Abspaltung von Methyl als Methylacetat Trimethylchlor- bzw. Trimethyl-benzimidazol entstand, liess sich das Erstere nicht in reinem Zustande abscheiden; wie Prüfungen mit der Beilsteinschen Reaction auf Halogen zeigten, wird es beim Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroin in den Mutterlangen angereichert.

Die Natur des zweiten Körpers aufzuklären glückte erst, als die für seine Entstehung günstigen Bedingungen ermittelt waren, nämlich Reduction mit Zinn und Salzsäure bei höherer Temperatur; natürlich muss zur Vermeidung zu heftiger Reaction verdünnte Salzsäure angewandt werden. So gaben 30.4 g Nitrodimethyltoluidin, mit 55 g zerriebenem Zinn und 175 ccm off. Salzsäure, die mit 197 ccm Wasser verdünnt war, bei etwa 90° reducirt, 8.2 g bis 240° siedender Base (hauptsächlich Dimethyltoluylendiamin); von 240—255° gingen 4.5 g über (ein Gemenge des normalen und des chlorhaltigen Productes) und über 255° 7.7 g, die alsbald grössten Theils erstarrten<sup>3)</sup>. Die letzte Fraction wurde in 23 ccm off. Salzsäure gelöst, mit 23 g Quecksilberchlorid (in 150 ccm Wasser) versetzt und das Doppelsalz erst aus salzsäurehaltigem Alkohol (75 ccm Alkohol, 3.5 ccm off. HCl, Ausbeute 12.6 g Salz), dann zweimal aus der sechsfachen Menge 10-proc. Salzsäure umkrystallisirt: Nadeln, vom Schmp. 206—207° (uncorr.) Die hieraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether in Nadeln bzw. dünnen Prismen vom Schmp. 94.5—95.5° und Sdp. 301° (uncorr. bei 780 mm Barometerstand.

Die Analyse verweist auf die Formel  $C_9H_{10}N_2$ .

Ber. C 73.97, H 6.85, N 19.18.

Gef. » 74.19, » 7.09, » 19.28.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig:

Ber. 146. Gef. 132.

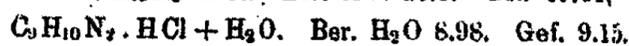
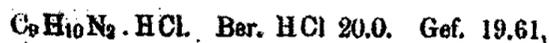
<sup>1)</sup> Eingehende Angaben machen Gabriël und Stelzner, diese Berichte 29, 306.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 605.

<sup>3)</sup> Werden 60 g Nitrodimethyltoluidin mit 110 g Zinn und 250 ccm Salzsäure von 32 pCt. bei mittlerer Temperatur reducirt, so erhält man 25.4 g bis 240°, 9.8 g bis 250°, 2.1 g bis 265° und 2.5 g über 265° siedender Base. Die dritte Fraction verschwand bei weiterer Trennung fast vollständig.

Die Base ist in allen organischen Solventien, ausgenommen Ligroin und kalten Aether, spielend löslich; beim Erwärmen verbreitet sie einen süsslichen Geruch.

Das Chlorhydrat, aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure mit Aceton gefällt, bildet Nadeln, die exsiccator-trocken bei 110° theilweise schmelzen, wieder erstarren und bei 214—215° (uncorr.) nochmals schmelzen. Sie lösen sich äusserst leicht in concentrirter Salzsäure und enthalten, wie das erste Schmelzen und Wiedererstarren vermuthen liess, Krystallwasser.



Auch die früher<sup>1)</sup> angegebene Analyse des Pikrates stimmt besser auf die neue Formel (Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Procente C 48.0, H 3.47. Gef. 48.05, H 3.89). Dieses Pikrat krystallisirt in winzigen Nadeln, die bisweilen zu Blättchen aneinander gelagert sind, was die frühere irrthümliche Auffassung bezüglich der Krystallform verursachte.

Salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid sind auf den Körper ohne Einfluss, woraus auf die Abwesenheit einer primären oder secundären Amidogruppe zu schliessen ist; die mit diesen Agentien behandelte Base lieferte Quecksilberdoppelsalze, welche schon nach der ersten Umkrystallisation den vorgeschriebenen Schmelzpunkt zeigten.

Für die Aufstellung der Constitutionsformel ist ausser der zuletzt erwähnten Beobachtung und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials von Wichtigkeit die Bindung nur eines Moleküls Salzsäure, was auf eine engere Verknüpfung beider Stickstoffatome hinweist; denn das Dimethyltoluylendiaminchlorhydrat enthält zwei Moleküle Salzsäure. Die Formulirung der Substanz als *n,m*-Dimethylbenzimidazol wird allen Anforderungen gerecht, stimmt zumal auch überein mit dem süsslichen Geruch des Körpers und seiner Fähigkeit, ein in kalter Salzsäure schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz zu bilden.

Endlich kann man die gleiche Substanz aus *m*-Amidomethyltoluidin und Ameisensäure erhalten. Zur Darstellung des Gattermann'schen Nitromethyltoluidins<sup>2)</sup> wurden 40 g Nitrodimethyltoluidin in 120 ccm Eisessig gelöst und unter zeitweiliger Kühlung mit Wasser, sodass die Temperatur sich zwischen 17 und 32° hielt, mit 16 g Chromsäure (in 24 ccm Wasser) versetzt; darauf wird mit Wasser gefällt, abgesaugt, gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3044.

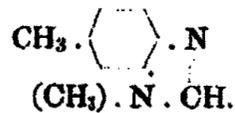
<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1487.

Ausbeute 19 g; dieselbe wird durch höhere Temperatur und Anwendung einer grösseren Menge Chromsäure beeinträchtigt. Das hieraus gewonnene Methyltoluylendiamin (Sdp. 260° [uncorr.] bei 752 mm Barometerstand) wurde durch Krystallisation seines Chlorhydrates gereinigt. 6 g Methyltoluylendiamin wurden mit 20 g Ameisensäure 10 Stunden im Sieden erhalten. Soda scheidet ein Oel ab, das in Aether aufgenommen wird und nach flüchtigem Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium und Eindampfen der Lösung zum Theil erstarrt. Diese feste Masse, aus Aether umkrystallisirt, schmolz bei 94.5–95.5° und stimmte in Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen mit dem oben beschriebenen Dimethylbenzimidazol überein.

$C_9H_{10}N_2$ . Ber. C 73.97, H 6.85. Gef. C 74.03, H 7.11.

Die ölige Masse, wahrscheinlich Formylmethyltoluylendiamin enthaltend, erstarrt nach dem Aufkochen unter Wasserabgabe gleichfalls. Sie gleicht in ihren Eigenschaften wie in denen ihres Pikrates und Quecksilberdoppelsalzes dem Dimethylbenzimidazol völlig.

Ein Methylmethenyltoluylenamidin ist von O. Fischer<sup>1)</sup> durch Methyliren des Methenyltoluylenamidins und von demselben in Gemeinschaft mit Wreszinski<sup>2)</sup> aus *o*-Toluylendiaminchlorhydrat und Formaldehyd erhalten worden. Da es aber ein bei 278–280° siedendes Oel bildet und sein Chlorhydrat aus concentrirter Salzsäure sich umkrystallisiren lässt, möchte es das Isomere vorstellen:



Auch bei der Reduction des *o*-Nitrodimethylanilins, des *m*-Nitromethyltoluidins, des Nitromethylxylylidins ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{NO}_2$  1.3. 4.5.) und des Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethans vom Schmp. 123° bin ich Körpern von den Eigenschaften des Benzimidazols begegnet. Ob die Reaction einheitlicher sich gestalten und zumal auf Dinitrokörper ausdehnen lässt, müssten weitere Versuche ergeben.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 644.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2711.

548. Otto Bleier: Eine neue Methode der absoluten Gasmessung (Messen des reducirten Gasvolums).

[VII. Abhandlung über gasometrische Apparate<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 13. December.)

Die neuen Methoden der Gasmessung, welche ich in der letzten Abhandlung beschrieben habe, eignen sich in der dort gegebenen Form nur für eigentliche Gasanalysen, bei denen es sich nur um relative Volumbestimmungen handelt. Dagegen gibt es noch zahlreiche andere, gasometrische Bestimmungen, bei welchen eine absolute Quantitätsermittlung der Gase, d. h. die Messung des auf einen Normalzustand reducirten Volumens nothwendig ist.

Dazu gehört vor Allem die Bestimmung der Dampfdichte, und die Stickstoffbestimmung in der organischen Elementaranalyse nach Dumas, ferner alle gasvolumetrischen Analysen fester und flüssiger Körper, wie sie neuerdings vielfach zur Bestimmung von Harnstoff, Kohlenstoff, Chamäleonlösung, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, salpetriger Säure u. s. w. verwendet werden.

Bei derartigen Gasmessungen ist es nun sehr wünschenswerth, das auf den Normalzustand reducirte Gasvolum (oder sogar das Gewicht des betreffenden Gases), ohne eine Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes, direct ablesen zu können.

Einen Apparat, welcher dies ermöglicht, besitzen wir bereits in G. Lunge's Gasvolumeter<sup>2)</sup>. Aber Lunge selbst hat schon erkannt, dass ein Gasvolumeter am besten nach einem ähnlichen Princip zu construiren wäre, wie die Apparate von Pettersson<sup>3)</sup>, Pettersson und Palmqvist<sup>4)</sup> und von Drehschmidt<sup>5)</sup>, und nur weil ihm dies nicht möglich schien, hat er sein Gasvolumeter in bekannter Weise aus der Verbindung seines Nitrometers mit einem Reductionsrohr hergestellt. Dies geht aus folgender Stelle seiner Abhandlung<sup>6)</sup> hervor: »Man wendet hier am besten das . . . zuerst von Doyère 1848 aufgestellte Princip an, . . . und bietet namentlich der Apparat von Pettersson alle wünschenswerthe Genauigkeit und Bequemlichkeit in dieser Beziehung . . . . . Dieses Princip ist aber nicht anwendbar (!) für die gasometrische Analyse fester und flüssiger Körper.« . . . .

Im Folgenden soll nun die Lösung des Problems, wie sie bereits von Lunge für wünschenswerth gehalten wurde, gezeigt werden.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761; 30, 697, 1210 u. 2753.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 440; 24, 729; 25, 3157.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 479.

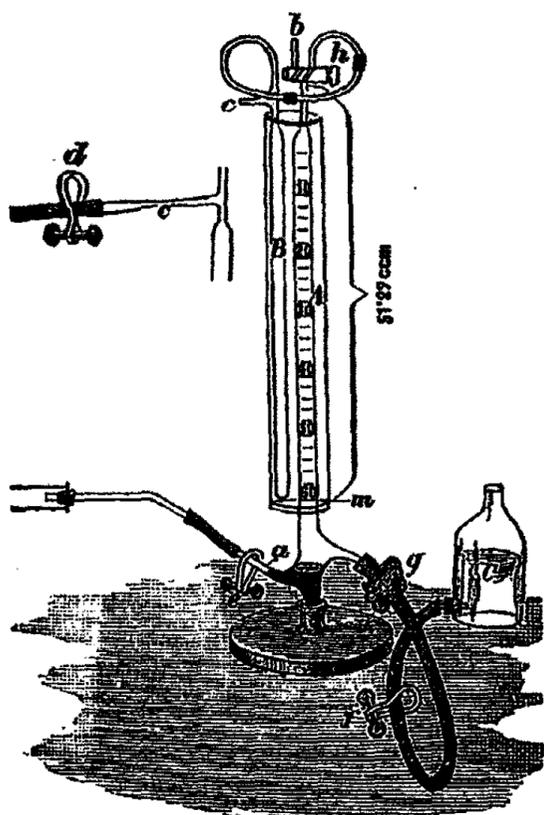
<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 2129.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 21, 3242.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 23, 440.

### I. Ein Apparat zur Stickstoffbestimmung in organischen Elementaranalysen.

Die Messröhre *A*, die in einen schweren gusseisernen Fuss eingesetzt ist, und die »Compensationsröhre« *B* sind von einem gemeinschaftlichen Wassermantel umgeben. — Die Messröhre ist unten durch etwas Quecksilber abgesperrt, welches das untere Ende derselben und



Figur 1.

einen Theil des Röhrchens *a* erfüllt. Letzteres wird durch einen mit Quetschhahn *e* versehenen Gummischlauch mit dem aus der Verbrennungsröhre tretenden Gasableitungsrohr verbunden. Wenig höher befindet sich eine zweite Tubulatur, welche durch einen starken Gummischlauch mit der mit etwa 40-procentiger Kalilauge gefüllten Flasche *C* in Verbindung steht. An dem Verbindungsschlauch befinden sich ein Quetschhahn *f* und eine Klemmschraube *g*. Das obere Ende der Messröhre wird gebildet durch einen Zweivegehahn von Greiner & Friedrichs, *h*<sup>1)</sup>, welcher durch ein kurzes offenes Röhrchen *b* die Verbindung mit der äusseren Luft, oder

in der abgebildeten Stellung mit einer gebogenen Capillarröhre herstellt, welche zum Compensator führt und als Differentialmanometer dient, indem ein in ihr befindlicher Flüssigkeitstropfen (Quecksilber, Petroleum, worin Azobenzol gelöst ist, oder auch Kalilauge im vorliegenden Fall) jede Druckdifferenz zwischen dem Compensator und der Messröhre durch seine verschiedene Stellung anzeigt. Dort, wo sich der Flüssigkeitstropfen befindet, also in dem wagerechten Theile, ist die Capillare ziemlich weit. Dagegen verengt sie sich an den beiden aufsteigenden Seiten zu einer sehr engen Capillare, wie man sie zu Thermometern benutzt. Dadurch erreicht man den Vortheil

<sup>1)</sup> Nur der Deutlichkeit halber so gezeichnet, als ob seine Achse in der Ebene des Papiers läge.

dass ein Herausschleudern des Flüssigkeitstropfens durch eine grössere Druckdifferenz bei zu raschem Oeffnen des Hahnes *h* verhindert wird, da sich die Flüssigkeit in Folge der Reibung in dem engen Theil der Capillare nicht so rasch bewegen kann. Dieselbe Einrichtung am Differentialmanometer ist auch an dem in der letzten Abhandlung, Fig. 1, abgebildeten Apparat und an dem weiter unten zu beschreibenden Gasvolumeter, Fig. 2, anzubringen, und auch für die Apparate von Pettersson, Pettersson und Palmqvist und Drehschmidt zu empfehlen.

Von dem Zweiweghahn *h* bis zur Marke *m* fasst die Messröhre 51.27 ccm, das ist nämlich das Volumen, welches 60 mg Stickstoff bei 18° und 760 mm Quecksilberdruck im trocknen Zustand einnehmen<sup>1)</sup>. Dieser Raum ist in 60 Theile mit Unterabtheilung in  $\frac{1}{5}$  getheilt (sodass man die Zehntel noch ganz gut schätzen kann). Soll der Apparat noch andern Zwecken dienen ausser zur Stickstoffbestimmung, so befindet sich neben dieser Theilung noch eine zweite in Cubikcentimeter und deren Fünftel.

Der Compensator *B*, welcher einige Tropfen 40-procentiger Kalilauge enthält, ist im Uebrigen erfüllt von einer derartigen Quantität Luft, dass dieselbe bei einer Temperatur von 18° im trocknen Zustand einen Druck von 760 mm Quecksilber ausüben würde. Dies wird in folgender Weise erreicht: Man sperrt ein beliebiges, möglichst grosses Luftvolum in der Messröhre *A* ein, beobachtet die herrschende Temperatur und den Barometerstand möglichst genau, und berechnet mit Hilfe bekannter Formeln, welches Volumen dieses eingeschlossene, mit dem Dampf einer 40-procentigen Kalilauge gesättigte Luftquantum bei 18° und 760 mm Druck in getrocknetem Zustande einnehmen würde, und bringt es dann durch Heben oder Senken der Druckflasche *C* thatsächlich auf das berechnete Volumen. Man denke sich nun, dass das Correctionsrohr *B* noch nicht bei *c* zugeschmolzen ist; vielmehr befindet sich jetzt noch dort ein offenes Röhrchen, auf welches ein mit dem Quetschhahn *d* versehener Kautschukschlauch aufgesteckt ist, wie dies aus der seitlichen Abbildung ersichtlich ist. Bei *c* ist dieses Röhrchen verengt und zum Abschmelzen vorbereitet. Durch den Schlauch wird nun soviel Luft in das Correctionsrohr hineingedrückt resp. abgesaugt, dass jetzt darin derselbe Druck herrscht, wie in der Messröhre *A*, was man mit Hilfe des Differentialmanometers leicht erkennen kann, (wenn durch *h* die Communication mit der Messröhre hergestellt ist). Sobald dies der Fall, schliesst man den Quetschhahn *d* und schmilzt das Röhrchen bei *c* ab, sodass es die aus der Hauptfigur ersichtliche Form erhält. Man hat jetzt nur noch zu bestimmen, welche Ruhelage der Flüssigkeitstropfen ein-

<sup>1)</sup> Nach Rayleigh.

nehmen soll, indem man nochmals ein beliebiges Gasvolumen in *A* abmisst, und auf das wie oben berechnete Normalvolumen bringt. Besser ist es aber, den Durchschnitt aus mehreren derartigen Bestimmungen zu nehmen. Der Compensator kann nun unverändert für eine theoretisch unbegrenzte Anzahl von Stickstoffbestimmungen verwendet werden.

Dieselben werden folgendermaassen ausgeführt: Zum Beginne der Operation öffnet man *e*, *f* und *g*, stellt durch den Hahn *h* die Verbindung mit dem Luftröhrchen *b* her, und hebt *C* bis die Kalilauge in *A* bis an den Hahn *h* kommt; nun schliesst man *h* und führt die Verbrennung ganz wie gewöhnlich aus, wobei, wie immer, die zuerst durch die Kohlensäure verdrängte Luft durch kurzes Oeffnen des Hahnes entfernt wird; dann erst beginnt die eigentliche Verbrennung der Substanz. Zuletzt schliesst man den Quetschhahn *e* und wartet noch 20–25 Minuten, bis sich die Temperatur von *A* und *B* vollständig ausgeglichen hat; inzwischen ist auch der letzte Rest der Kohlensäure absorbiert worden und die an den Wänden haftende Kalilauge herabgeflossen. Dann hebt man *C* so weit, bis der Flüssigkeitstropfen im Differentialmanometer seine normale Ruhestellung ungefähr erreicht hat, schliesst den Quetschhahn *f* und besorgt die feinere Einstellung mit Hilfe der Klemmschraube *g*. Man kann nun ohne alle Rechnung, und ohne sich um Barometerstand und Temperatur zu kümmern, den entwickelten Stickstoff direct in Milligrammen und deren Zehnteln ablesen, und zwar mit grosser Genauigkeit.

Wenn die Messröhre *A* auch mit einer Cubikcentimeter-Theilung versehen ist, kann dieser Apparat ganz unverändert auch in allen jenen Fällen Verwendung finden, in denen das Gasvolumeter von Lunge anwendbar ist, also um die bei der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung entweichende Luft zu messen, ferner für gasvolumetrische Bestimmungen fester und flüssiger Körper und auch für eigentliche Gasanalysen. In allen diesen Fällen lässt man das zu messende Gas nicht, wie bei der organischen Stickstoffbestimmung, von unten durch das Röhrchen *a*, sondern von oben durch *b* eintreten. Die Kalilauge muss natürlicher Weise in vielen Fällen durch ein anderes Sperrmittel ersetzt werden. Dabei ist aber zu beachten, dass sich im Compensator etwas Kalilauge befindet, durch deren Dampfspannung nur Gase, welche mit Kalilaugedämpfen gesättigt sind, vollständig compensirt werden können. Für Gasanalysen hat das keine weitere Bedeutung, weil es sich nur um relative Messungen handelt. Bei absoluten Gasmessungen muss aber eine kleine Correction angebracht werden, wenn in der Messröhre an Stelle der Kalilauge Wasser oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wird.

Bei allen absoluten Gasmessungen darf man ferner nicht vergessen, dass ich das zu messende Gas nicht, wie gewöhnlich, auf 0° und 760 mm, sondern auf 18° und 760 mm reducire. Die Rechnung wird dadurch gar nicht complicirter, wenn man sich das Gewicht von 1 ccm der in Betracht kommenden Gase bei diesem Normalzustande ein für allemal ausgerechnet und in einer Tabelle zusammengestellt hat. Wenn z. B. die bei einer V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung verdrängte Luft, in vorliegendem Apparate gemessen,  $v$  ccm beträgt, so ist die auf Luft bezogene Dampfdichte

$$D = \frac{S}{v \cdot p},$$

wobei  $S$  das Gewicht der Substanz, und  $p$  das Gewicht von 1 ccm Luft von 18° und 760 mm Druck bedeutet.

Der Grund, warum ich die Gase auf 18° und nicht auf 0° reducire, liegt darin, dass man in letzterem Falle bei hoher Zimmertemperatur und niedrigem Barometerstande oft in die Lage käme, das Druckgefäss  $C$  ziemlich hoch heben zu müssen, um das Gas auf das Normalvolumen zusammenzudrücken, wodurch das Arbeiten mit diesen Gasvolumetern unbequem würde. Wenn man aber 18° als Normaltemperatur annimmt, genügt auch unter den ungünstigsten Verhältnissen ein geringes Heben oder Senken von  $C$ , um das »Normalvolumen« herzustellen.

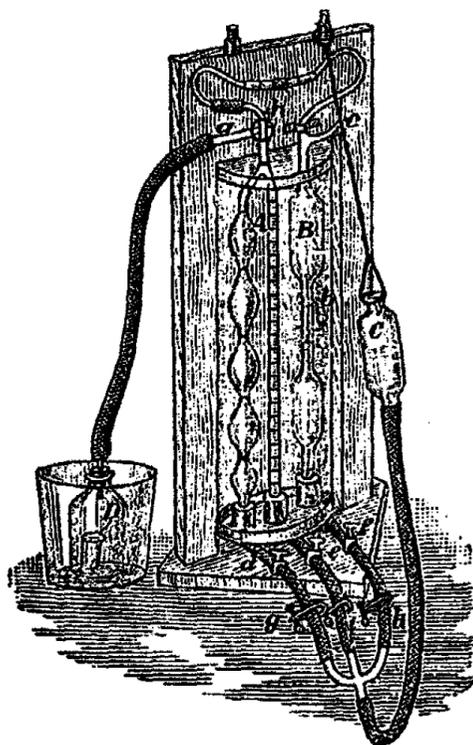
Obwohl also der vorliegende Apparat, wie gezeigt wurde, auch andern Zwecken dienstbar gemacht werden kann, so ist er doch in erster Linie nur für die organische Stickstoffbestimmung construirt, und ausserdem noch zum absoluten Messen von Gasen, für welche Kalilauge als Sperrmittel dienen kann (Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Luft) mit Vortheil zu gebrauchen; in allen anderen Fällen, besonders aber für eigentliche Gasanalysen, ist das in Fig. 2 abgebildete Gasvolumeter bedeutend vorzuziehen.

2. Ein Apparat, der nicht nur das Gasvolumeter von Lunge in allen Fällen mit Vortheil ersetzen, sondern auch bei exacten Gasanalysen an die Stelle der Apparate von Pettersson, Pettersson und Palmqvist und Drehschmidt treten kann, ist in Fig. 2 dargestellt: In einem cylindrischen Wassergefäss, in welchem mit Hilfe eines Rührers eine gleichmässige Temperatur hergestellt werden kann, befindet sich der Compensator  $B$  und das im IV. Theil der letzten Abhandlung von mir beschriebene zweischenkliche Messgefäss  $A$ . Bei letzterem ist zu bemerken, dass sich unterhalb der untersten Marke des einen Schenkels noch eine kleine Erweiterung befinden muss, welche in der Abbildung der letzten Abhandlung (Fig. 3 l. c.) irrthümlicher Weise nicht ersichtlich gemacht ist. Das Messgefäss endigt oben in einen Dreiweghahn  $h$ , durch welchen es einerseits mit dem Differentialmanometer verbunden

wird, andererseits mit der Capillare *a*, welche in dem speciellen Fall, der in der Zeichnung dargestellt ist, durch einen Schlauch mit einem Zersetzungsgefäss *D* verbunden ist, welches in einem Kühlgefäss steht.

Der Compensator *B* enthält eine derartige Quantität von Luft, welche durch einen über dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber befindlichen Wassertropfen in feuchtem Zustande erhalten wird, dass dieselbe bei einer Temperatur von 18° im trocknen Zustande einen Druck von 760 mm ausüben würde, wenn das Quecksilber auf die Marke *b* eingestellt ist. Wie der Compensator gefüllt wird, habe ich bereits an Fig. 1 beschrieben, das zugeschmolzene Röhrchen ist auch hier mit *c* bezeichnet.

Der Compensator und die beiden Schenkel des Messgefässes durchbohren den Boden des Wassergefässes und sind mit drei Schlauchstücken verbunden, von denen jedes mit einer Klemmschraube (*d*, *e* und *f*) und mit einem Quetschhahn (*g*, *i*, *k*) versehen ist. Die-



Figur 2.

samen vereinigen sich in einem gläsernen Gabelrohr zu einem einzigen Schlauch, welcher zu dem gemeinsamen Druckgefäss *C* führt. Mit Hilfe der Klemmschrauben und Quetschhähne kann das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber im Compensator und in jedem Schenkel von *A* getrennt in bekannter Weise an einer beliebigen Stelle festgestellt werden.

Der ganze Apparat ist schon in der abgebildeten Form leicht tragbar; noch bequemer transportabel wird er, wenn über ihn ein parallelepipedischer, mit einem Handgriff versehener Holzkasten übergestülpt und festgeschraubt wird.

a) Handhabung des Apparates bei absoluten Gasmessungen. Als Beispiel hierfür möge die gasvolumetrische Bestimmung einer Wasserstoffsperoxydlösung dienen: Man giebt dem Dreiweghahn *h* die in Fig. 2 abgebildete Stellung, füllt das Messgefäss durch Heben von *C* bis an den Hahn mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Quecksilber und schliesst die Quetschhähne *g* und *i*. In den äusseren Theil der Entwicklungsflasche *D* pipettirt

man eine gemessene Menge der Wasserstoffsperoxydlösung, in den inneren Cylinder einen Ueberschuss einer stark angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kalium; dann verschliesst man die Entwicklungsflasche *D* mit dem einfach durchbohrten Stopfen und stellt in *B* denselben Druck her wie in *D*, indem man das Quecksilberniveau in *B* (nicht auf die Marke *b*, sondern) derart einstellt, dass der Flüssigkeitstropfen seine Ruhestellung in der Mitte des Differentialmanometers einnimmt, und ändert vorläufig nichts mehr am Compensator. Nun giebt man dem Hahn *h* eine solche Stellung, dass nur *A* und *D* mit einander verbunden sind, öffnet wieder die Quetschhähne *g* und *i*, nimmt die Zersetzungsflasche *D* aus dem Kühlgefäss heraus und beginnt die Flüssigkeiten durch Neigen von *D* zu mischen, während der unter Erwärmung frei werdende Sauerstoff sich im Messgefäss *A* ansammelt. Wenn dann die Sauerstoffentwicklung beendet ist, setzt man *D* wieder in das Kühlgefäss ein, giebt dem Dreiweghahn wieder die aus der Zeichnung ersichtliche Stellung und stellt das Quecksilberniveau im Messgefäss so ein, dass in *A* und *D* derselbe Druck herrscht wie in *B* (also auch wie anfangs in *D*). (Die Handhabung des Messgefässes habe ich bereits in der letzten Abhandlung beschrieben.) Wenn dann der Flüssigkeitstropfen im Differentialmanometer in Ruhe bleibt, so ist das ein Beweis, dass in *D* nicht nur der Anfangsdruck herrscht, sondern dass *D* auch die Temperatur des Kühlwassers wieder angenommen hat. Es ist nun klar, dass das jetzt in *A* befindliche Gasvolumen genau gleich ist der Menge des entwickelten Sauerstoffs. Man schreitet jetzt zur Ablesung, indem man den Dreiweghahn *h* eine solche Stellung giebt, dass er nur *A* und *B* mit einander verbindet, das Quecksilberniveau in *B* auf die Marke *b* einstellt, und in *A* denselben Druck herstellt. Die Menge des Wasserstoffsperoxyds ergibt sich aus einer einfachen Multiplication, indem 1 ccm des entwickelten Sauerstoffs bei 18° und 760 mm Druck 0.00142 g Wasserstoffsperoxyd entspricht.

Ein kleiner Fehler kann dadurch entstehen, dass die Temperaturschwankungen im Kühlgefäss für *D* und im grossen Wassercylinder nicht ganz in gleicher Weise vor sich gehen. Es ist deshalb zur Erzielung sehr grosser Genauigkeit besser, das Zersetzungsgefäss ebenso wie beim W. Knop'schen Azotometer in demselben Wassercylinder unterzubringen wie die Messapparate. Es erhält dann am besten die von F. Soxhlet<sup>1)</sup> angegebene Form. In ganz analoger Weise verfährt man auch bei dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren.

<sup>1)</sup> F. Soxhlet, Zeitschr. f. analyt. Chemis 16, 82; Cl. Winkler, *Industriegase* S. 89.

b) Handhabung des Apparates bei relativen Gasmessungen (bei eigentlichen Gasanalysen). Es giebt dreierlei Arten, um genau 100 ccm (resp. 100 Theile) des zu analysirenden Gases abzumessen:

1. Man stellt zunächst im Compensator den Druck der äusseren Atmosphäre her und füllt auch das Messgefäss mit Gas von Atmosphärendruck, indem man in bekannter Weise zunächst einen Ueberschuss einsaugt, dann genau auf 100 einstellt und den Ueberschuss durch kurzes Oeffnen von *h* nach aussen entweichen lässt.

2. Man saugt in *A* ungefähr 100 ccm ein, dreht *h* auf Verbindung von *A* und *B*, und stellt die Quecksilberniveaus in *A* auf 100 und in *B* so, dass derselbe Druck herrscht wie in *A*.

3. Man stellt das Quecksilberniveau in *B* auf die Marke *b*, führt in *A* einen Ueberschuss des zu untersuchenden Gases ein, stellt die Sperrflüssigkeit auf 100 und lässt den Ueberschuss vorsichtig derart entweichen, dass nun in *A* derselbe Druck herrscht wie in *B*.

In jedem Fall darf nach der ersten Messung am Compensator nichts mehr geändert werden; in allen 3 Fällen wird das Resultat direct in Volumprocenten abgelesen. Im 3. Fall sind die Messungen nicht nur relative, sondern zugleich auch absolute, was aber für Gasanalysen keine besondere Bedeutung hat.

Ueber Absorption und Verbrennung der einzelnen Gasbestandtheile ist hier nichts Neues zu sagen.

Modificationen: Die wichtigsten Modificationen betreffen die im I. und II. Theil der letzten Abhandlung beschriebenen Principien der Gasabmessung, welche sämmtlich auf den vorliegenden Apparat anwendbar sind. Eine nähere Erörterung ist, wie ich glaube, nicht mehr nöthig.

Speciell für Gasanalysen ist der in der letzten Abhandlung in Fig. 1 abgebildete Vierweghahn *h*, dem hier verwendeten Dreiweghahn *h* vorzuziehen<sup>1)</sup>. Dieser Hahn eignet sich jedoch weniger gut für die absolute Messung von Gasen, welche in dem Zersetzungsgefäss *D* entwickelt werden, und für das Luftverdrängungsverfahren, denn man ist bei Verwendung desselben gezwungen, die Druckconstanz in der V. Meyer'schen Birne, resp. im Zersetzungsgefäss *D* dadurch herzustellen, dass man das Niveau im Druckgefäss *C* in gleiche Höhe bringt mit dem Quecksilberniveau im Messgefäss, ein Verfahren, welches in Bezug auf die Genauigkeit der Druckmessung mit Hilfe des Differentialmanometers weit nachsteht, für das Luftverdrängungs-

<sup>1)</sup> Ueber den Grund vergleiche die 5. Abhandlung, diese Berichte 80, 1210; nur darf die Absorptionsflüssigkeit hier nicht in den Hahnschlüssel selbst hineingeführt werden, sondern nur bis zu demselben.

verfahren aber immerhin genügt wegen der sonstigen Fehler bei der Dampfdichtebestimmung. Bei der Messung von Gasen, welche aus flüssigen Körpern entwickelt werden, kann diese Ungenauigkeit vermieden werden, wenn man die Gase in einem Zersetzungsgefäss entwickelt, welches gar keine Luft enthält, z. B. in einem Nitrometer von Lunge<sup>1)</sup>, aus welchem das entwickelte Gas zum Zwecke der Messung vollständig in das Messgefäss übergeführt werden kann.

Das Gleiche gilt auch dann, wenn der Compensator von unveränderlichem Volumen ist, wie bei Fig. 1 (nur wird er natürlicher Weise nicht Kalilauge, sondern einige Wassertropfen enthalten). Die Gasabmessung bei Gasanalysen muss dann in der dritten der oben angegebenen Arten erfolgen, die freilich am wenigsten bequem ist, oder derart, dass man nicht genau 100 Theile abmisst, und die abgelesenen Resultate jedesmal durch eine einfache Proportion in Volumprocente umrechnet.

Als Sperrflüssigkeit kann man im vorliegenden Fall, wo eine gemeinsame Druckflasche für das Messgefäss und den Compensator dient, nur Quecksilber verwenden, weil sonst das im Compensator befindliche Luftquantum nicht auf die Dauer constant bleiben würde. Man kann aber zwei Druckflaschen verwenden, eine grössere, mit Wasser gefüllte für das Messgefäss, und eine kleinere, mit Quecksilber gefüllte für den Compensator. Bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit für das Messgefäss soll dasselbe so eingerichtet sein, dass eine automatische Gasabmessung möglich ist<sup>2)</sup>.

Wien, im December 1897.

#### 549. Emil Fischer: Ueber die angebliche Synthese des Xanthins aus Cyanwasserstoff.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. December.)

Vor 18 Jahren hat Hr. A. Gautier durch Erhitzen von verdünnter Blausäure mit Essigsäure in kleiner Menge ein Product erhalten, welches er nach seinen Eigenschaften und dem Resultat der Analyse als ein Gemenge von Xanthin und Methylxanthin ansah<sup>3)</sup>. Für den Vergleich mit dem Xanthin musste er sich auf die damals bekannten Reactionen beschränken. Er prüfte insbesondere das Verhalten gegen Silbernitrat, ammoniakalische Silberlösung, Salpetersäure,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 434.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 28, 2428; 29, 260.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. Paris 42, 142 (1884).

Phosphormolybdänsäure, Quecksilberchlorid und Goldchlorid und fand dabei Uebereinstimmung des natürlichen und künstlichen Productes. Bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss von den Gliedern der Harnsäuregruppe kann man diese Proben nicht mehr als entscheidend ansehen. Da nun auch die Bildung des Xanthins aus der Blausäure, welche Gautier durch die Gleichung:



interpretirt, theoretisch schwer zu verstehen ist, so schien es mir nothwendig, die Gautier'sche Synthese einer Prüfung zu unterziehen. Leider sind seine Angaben über die Ausführung der Operation unvollständig; denn das Mengenverhältniss von Blausäure, Wasser und Essigsäure ist nicht angeführt. Nur die Temperatur von 145°, welche in der Originalpublication ebenfalls fehlt, habe ich zufällig in Gautier's Buch: »Les Toxines Microbiennes et Animales«, Paris 1896, Seite 265, gefunden.

Um die Controlle meiner eigenen Versuche zu erleichtern, will ich dieselben ausführlich beschreiben. 10 ccm reine wasserfreie Blausäure wurden mit 28 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig vermischt und im geschlossenen Rohr 3–4 Stunden auf 140–145° erhitzt. Die Masse war dann tiefdunkel und zum Theil fest. Sie wurde filtrirt und der Rückstand dreimal mit je 1 L Wasser 15 Minuten ausgekocht. Bei späteren Versuchen wurden auch noch die ersten Mutterlaugen, welche vielleicht etwas Xanthin enthalten konnten, zur Trockne verdampft und der Rückstand ebenfalls mit Wasser ausgekocht. Die gesammten Filtrate wurden auf 200 ccm eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. Das ausgefallene dunkle Product, von welchem in der Mutterlauge nur sehr wenig gelöst blieb, wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 1 L verdünnt, dann in der Hitze mit Ammoniak neutralisirt, wobei ein dunkler Niederschlag entstand, und die sofort filtrirte Flüssigkeit heiss mit Kupferacetat versetzt. Es entstand sogleich ein Niederschlag, welcher nach halbstündigem Kochen filtrirt, dann in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt und sehr stark eingedampft. So wurde ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Product erhalten, in welchem das Xanthin und Methylxanthin vorhanden sein musste. Der Gang der Isolirung war im Wesentlichen der von Gautier angewandte. Die Ausbeute betrug auf 40 ccm wasserfreier Blausäure nur 0.16 g. Das Product wurde nochmals in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt und bildete dann ein schwach bräunlich gefärbtes Pulver. Dasselbe gab, entsprechend den Angaben von Gautier, in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen amorphen, dem Xanthinsilber ähnlichen

Niederschlag, ebenso wurde es durch Sublimatlösung amorph gefällt und hinterliess auch beim Verdampfen mit Salpetersäure einen schwach gefärbten Rückstand, welcher sich in Alkali mit gelbrother, in's Violette spielender Farbe löste. Dagegen lieferte das Präparat, mit Chlorwasser oder mit Salzsäure und wenig chlorsaurem Kalium oxydirt, beim vorsichtigen Verdampfen der Lösung auf Platinblech und Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak nicht die für Xanthin und seine Methylderivate so ausserordentlich charakteristische Färbung des Murexids. Dasselbe trat aber ganz deutlich hervor, als dem Product nur 10 pCt. Xanthin absichtlich beigemischt war. Ich schliesse daraus, dass das von mir aus Blausäure erhaltene Präparat weder Xanthin noch Methylxanthin in einigermaassen erheblicher Menge enthielt.

Da es aber immer noch möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich ist, dass Hr. Gautier ein anderes Product unter Händen gehabt hat, so glaube ich ihn ersuchen zu dürfen, dasselbe nochmals durch die jetzt bekannten besseren Proben, d. h. die Murexidbildung und die Verwandlung in Theobromin resp. Caffein mit dem Xanthin zu vergleichen.

#### 550. M. Siegfried: Zur Frage der Fehling'schen Lösung.

(Eingegangen am 27. December.)

In diesen Berichten (dieser Jahrgang, S. 2431) theilt M. J. Jovitschitsch mit, dass er von mir darauf aufmerksam gemacht sei, dass die Fehling'sche Lösung von Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure reducirt werde. J. E. Gerock (diese Berichte, dieser Jahrgang S. 2865) wendet sich gegen die Mittheilung von Jovitschitsch und sagt, meine als Ausgangspunkt mitgetheilte Beobachtung gehe im Grunde darauf hinaus zu behaupten, dass normale, frische, aus reinen Bestandtheilen dargestellte Fehling'sche Lösung durch gelöste Sulfate, Chloride und Nitrate von Alkalimetall eine Autoreduction erfahre. Ich verstehe nicht, wie Gerock aus der von Jovitschitsch mitgetheilten Beobachtung zu dieser Ansicht gelangen kann.

Es handelt sich hier um die wohl sehr bekannte Erfahrung, dass Fehling'sche Lösung bei ungenügender Alkalinität beim Kochen Kupferoxydul abscheidet. Setzt man daher zu Fehling'scher Lösung eine Säure, ohne jedoch die Reaction auf Lakmus zu einer neutralen oder sauren zu machen, so findet beim Kochen eine Reduction statt. Diese Reduction wird aber selbstverständlich nicht durch die Salze der Alkalimetalle bedingt, sondern durch den Mangel an Natronlauge.

Auf diese bekannte Erfahrung pflege ich im Laboratorium deshalb aufmerksam zu machen, weil ich wiederholt gesehen habe, dass in Fällen, wo auf die Abspaltbarkeit einer reducirenden Substanz durch Säuren, etwa Zucker aus einem Proteinkörper, mit Fehling'scher Lösung geprüft werden sollte, diese direct zu dem sauren Reactionsproduct gegeben wurde, bis durch die Fehling'sche Lösung die Reaction alkalisch wurde. Beim Kochen findet dann in Folge ungenügend vorhandener Natronlauge Reduction auch ohne Gegenwart von Zucker statt.

Leipzig, 24. December 1897.

551. Roland Scholl und R. Escales: Ueber die salzsauren Salze des Monomethyl- und Dimethyl-Anilins.

(Eingegangen am 29. December).

In der Literatur findet sich vielfach auch heute noch die Angabe, dass die Salze des Monomethyl- und Dimethyl-Anilins nicht krystallisirbar seien. Ist diese Behauptung auch in dieser Allgemeinheit nicht mehr aufrecht zu halten und längst von einzelnen Ausnahmen durchbrochen, so hat man doch, gestützt namentlich auf ältere Angaben von Lauth, wohl ziemlich allgemein an der Ansicht festgehalten, dass sie für die salzsauren Salze der beiden Basen zutreffend sei. Einzelnen kann bei der grossen Bedeutung, die besonders das Dimethylanilin für die Technik gewonnen hat, die Unrichtigkeit dieser Annahme nicht verborgen geblieben sein. So hat vor Kurzem<sup>1)</sup> W. Hentschel in einer Arbeit »Ueber die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- und Dimethyl-Anilin« erwähnt, dass beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in benzolische Lösungen von Monomethyl- und Dimethyl-Anilin krystallinische Chlorhydrate entstehen; er scheint die Salze aber nicht isolirt zu haben. Diese Angabe ist die Veranlassung zur Veröffentlichung unserer Beobachtungen.

1. Salzsaures Monomethylanilin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl$ .

In eine Lösung von 10 Tropfen wasserfreiem, frisch destillirtem Monomethylanilin in etwa 15 g absolutem Aether in einem Wäsgläschen, das durch einen Stopfen mit Zuleitungs- und Ableitungs-Rohr verschlossen war, wurde unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Wasserkühlung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich sofort ein rasch zu Kryställchen erstarrendes Oel aus. Die ätherische Mutterlauge wurde durch Nachsaugen von absolutem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2643.

Aether verdrängt und das Gefässchen sammt Niederschlag in einem Vacuum-Exsiccator mit davorgeschaltetem Phosphorperoxydrohr über Schwefelsäure und Aetzkali bis zu constantem Gewichte getrocknet. Das schneeweisse Salz wurde in Wasser gelöst, das Monomethylanilin durch Zusatz von chlorfreiem Aetzkalk ausgeschieden, mit Wasserdämpfen abgetrieben, und das Chlor im Rückstande durch Silbernitrat bestimmt.



Das salzsaure Monomethylanilin zerfliesst an feuchter Luft, während es an trockner Luft, auch offen aufbewahrt, wieder krystallinisch erstarrt. Es ist, entgegen den Literaturangaben, unlöslich in Aether, desgl. in Benzol, leicht löslich in Alkohol und namentlich in Chloroform. Aus seiner Chloroformlösung wird es durch absoluten Aether als ein rasch zu Krystallnadelchen erstarrendes Oel gefällt.

## 2. Salzsaures Dimethylanilin.

a) Einsäuriges Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl}$ . Leitet man unter Kühlung mit kaltem Wasser in frisch destillirtes, reines, trocknes Dimethylanilin im Erlenmeyerkölbchen durch einen Stopfen mit Zu- und Ableitungsröhr langsam getrockneten Chlorwasserstoff, so erstarrt die Masse, sobald die einer Molekel entsprechende Menge Chlorwasserstoff aufgenommen ist, zu einer weissen Krystallmasse. Nach Verdrängung des Chlorwasserstoffs im Gasraume durch trockne Luft wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Sie entsprach der Bildung des einsäurigen Salzes  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl}$ .

Angewandtes Dimethylanilin . . . . .	3.1180 g.
Gewichtszunahme, ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl}$	0.9405 » = 23.2 pCt.HCl,
» gef.	1.0010 » = 24.3 » »

Das so erhaltene Salz schmilzt bei etwa 85—95° und bildet geschmolzen eine dickflüssige, zähe Masse. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft.

b) Zweisäuriges Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}$ . Leitet man wie oben, aber ohne äussere Kühlung, trocknen Chlorwasserstoff in nicht zu langsamem Strome in Dimethylanilin, sodass sich die Flüssigkeit über den Schmelzpunkt des einsäurigen Salzes erwärmt, so wird noch eine zweite Molekel Chlorwasserstoff aufgenommen. Beim freiwilligen Erkalten erstarrt sodann die Flüssigkeit im Verlauf von etwa einer Stunde zu einer farblosen, durchscheinenden Krystallmasse. Der Chlorwasserstoff im Gasraum wurde rasch durch trockne Luft verdrängt. Die Bestimmung der Gewichtszunahme ergab, dass sich ein zweisäuriges Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{HCl}$ , gebildet hatte.

Angewandtes Dimethylanilin . . . . .	28.2742 g.
--------------------------------------	------------

Gewichtszunahme, ber. f.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$  17.06 g. = 37.6 pCt. HCl,  
 » gef. 16.82 » = 87.3 » »

Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man in das wie vorhin bereitete und dann geschmolzene einsäurige Salz,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ , trocknen Chlorwasserstoff einleitet:

Angewandtes einsäuriges Salz,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$  . . . 4.1190 g.  
 Gewichtszunahme, ber. f.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$  . . . . 0.9405 »  
 » gef. 0.7745 »

Das so erhaltene Salz schmilzt bei 60—70° und bildet geschmolzen eine leichtflüssige Masse. Wird es im trocknen Luftstrome über seinen Schmelzpunkt auf 65—70° erhitzt, so spaltet es langsam die einer Molekel entsprechende Menge Chlorwasserstoff ab und geht wieder in das bei dieser Temperatur beständige Monochlorhydrat über: Angewandtes  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$  . . . 45.0942 g.

Gewichtsverlust, ber. f.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$  8.48 » = 18.8 pCt. HCl,  
 » gef. nach eintägigem Erhitzen im Luftstrom auf 65—70° . . . 7.67 » = 17.0 » »

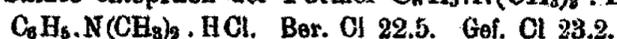
Die eben beschriebenen Salze des Dimethylanilins haben wir auch auf dieselbe Weise wie das Monomethylanilinchlorhydrat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base bereitet.

In eine Lösung von 10 Tropfen Dimethylanilin im Wäggläschen in etwa 10 g absol. Aether wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich sofort ein Oel aus, das sich an die Wandungen anlegt und innerhalb 5 Minuten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die ätherische, chlorwasserstoffhaltige Mutterlauge wurde rasch ausgegossen, die Krystallmasse mit absol. Aether gewaschen und das Wäggläschen mit der den Wandungen anhängenden Krystallmasse in den Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali gestellt. Die Krystalle beginnen langsam zu zerfließen, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff entweicht. Es wurden in derselben Weise wie beim salzsauren Monomethylanilin an zwei verschiedenen Proben, deren eine 10 Minuten, die andere 12 Stunden im Exsiccator gestanden hatte, Chlorbestimmungen ausgeführt:

$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 22.5.  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot 2HCl$ . Ber. Cl 36.6.  
 Gef. (nach 10 Min.) Cl 31.7.  
 » ( » 12 Std.) » 29.1.

Das zweisäurige Salz verliert also schon bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkali im Anfange rasch, später langsamer die zweite Molekel Chlorwasserstoff. Die letzten Reste lassen sich aber bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum nur schwer entfernen, wie folgender Versuch zeigte.

10 Tropfen Dimethylanilin in absol. Aether wurden, wie oben, mit Chlorwasserstoff behandelt. Die erstarrte Krystallmasse wurde im Wäggläschen in einen Vacuum Exsiccator mit vorgelegtem Phosphorpentoxydrohr über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht. Die Krystalle zerfliessen bald, indem unter Aufblähen der Masse Chlorwasserstoff entweicht. Nach etwa 2 Stunden tritt von Neuem Krystallisation ein, bedingt durch die Bildung des einsäurigen Salzes. Gewichtskonstanz ist aber erst nach etwa achttägigem Stehen im Vacuum zu erreichen, da die letzten Mengen Chlorwasserstoff in der Krystallmasse hartnäckig zurückgehalten werden. Der Chlorgehalt des so erhaltenen Salzes entsprach der Formel  $C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$ :



Dieses einsäurige Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst nach wenigen Minuten an der Luft. Es ist unlöslich in absol. Aether, schwer löslich in reinem, leichter in chlorwasserstoffhaltigem Benzol, desgl. in chlorwasserstoffhaltigem Aether, leicht löslich in Chloroform.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

552. C. Liebermann: Ueber eine Farbstoffgruppe aus Anhydrosisdiketohydrinden.

(Vorgetr. in der Sitzung vom Verl.)

Vor Jahresfrist habe ich<sup>1)</sup>, gemeinsam mit Flatau, eine Klasse prächtiger blauer Farbstoffe beschrieben, welche aus Cörolignon mittelst aromatischer Aminbasen entstehen. Leider sind die Schwierigkeiten, welche, wie schon in der erwähnten Mittheilung angedeutet, diese schönen Farbstoffe durch ihre geringe Affinität zur Faser und ihre Veränderlichkeit durch Säuren und Reductionsmittel für die Färberei darbieten, nicht zu überwinden gewesen, sodass sie eine technische Rolle zu spielen nicht berufen scheinen. Es ist mir aber gelungen, die Ursachen dieses Verhaltens, welche in ihrem Chinoncharakter liegen, an den Farbstoffen selbst näher festzustellen, worüber ich demnächst zu berichten gedenke.

Zur besseren Erkenntniss ihres speciellen Baues schien es mir erwünscht, analoge blaue Reactionen wie beim Cörolignon an anderen Chinonen oder Ketonen aufzufinden, doch wollte mir dies längere Zeit nicht gelingen. Zuletzt leitete mich eine gewisse entfernte Formelähnlichkeit, die man zwischen dem Cörolignon und einer von W. Wislicenus und Kötze<sup>2)</sup> aus Diketohydrinden erhaltenen und lediglich

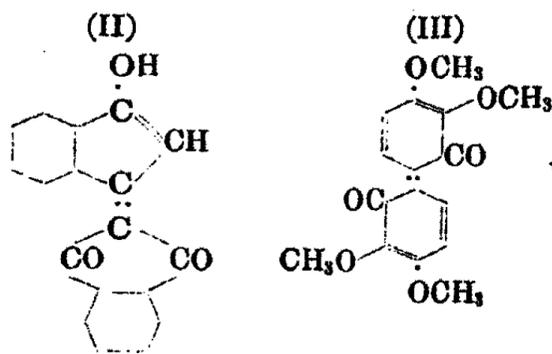
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 234.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 598. Ann. d. Chem. 252, 76.

als »Condensationsproduct« bezeichneten Verbindung  $C_{18}H_{10}O_3$  construiren kann, diese Substanz auf ihr Verhalten gegen aromatische Aminbasen zu untersuchen.

Dem »Condensationsproduct« haben Wislicenus und Kötzle, weil es sich aus zwei Molekülen Diketohydrinden durch Austritt von einem Molekül Wasser ableitet, als wahrscheinlich die Constitutionsformel  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C = C \begin{matrix} \diagdown C_6H_4 \\ \diagup CH_2 \end{matrix} CO$  (I) zuertheilt. v. Kostanecki hat es als Anhydrobisdiketohydrinden bezeichnet.

Vergleicht man diese oder die ihr tautomere (II) Formel mit einer der noch möglichen Formeln des Cörulignons (III),



so ergibt sich diese Aehnlichkeit<sup>1)</sup>. An Stelle der Benzolkerne des Cörulignons ständen dann ähnlich wirkende, 5-gliedrige Ringe, an Stelle des Methoxyls Hydroxyl in einer Art *p*-Stellung, die Kerne wären in beiden Fällen durch Doppelbindung verbunden, Carbonyle beeinflussten das Hydroxyl bzw. Methoxyl. Trotzdem bleibt die Analogie noch recht unvollkommen, wie dies auch schon der äussere Habitus beider Verbindungen zeigt, da das Cörulignon tief violette, das Anhydrobisdiketohydrinden gelbe Nadeln bildet.

Ich war daher selbst einigermaassen überrascht, die kaum erhofften Wirkungen hier mit einer Aehnlichkeit eintreten zu sehen, wie sie grösser kaum gedacht werden kann.

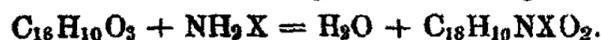
Setzt man zu einer kochenden Lösung von Anhydrobisdiketohydrinden eine heisse Lösung von Anilin oder einer aromatischen primären Base, so tritt alsbald eine prachtvolle Blaufärbung ein, die sich durch bisweiliges gelindes Anwärmen im Laufe einer Viertelstunde immer mehr vertieft. Bei geeigneter Menge des Lösungsmittels er-

<sup>1)</sup> Die speciellen Constitutionsformeln beider Verbindungen sollen durch die obigen Schemata noch keineswegs definitiv festgelegt sein. Bezüglich des Anhydrobisdiketohydrindens z. B. liesse sich a priori auch an ein eigenthümliches Oxychrysochinon denken, zu welchem sich die beiden Diketohydrindenmoleküle in ähnlicher Weise zusammenlagern könnten wie Inden zu Chrysen. Hierüber in Zukunft Näheres.

starrt beim Erkalten die ganze Masse zu einem Brei dunkelmetallglänzender Nadeln. Die Ausbeute ist stets sehr reichlich, meist ca. 80–90 pCt. der theoretischen.

Auch die spezifischen Lösungsmittel sind in dieser Gruppe ganz dieselben wie in der der Cörlignonfarbstoffe. In Wasser, sofern nicht in der zugefügten Aminbase ein Grund zur Löslichkeit gegeben ist, sind die Verbindungen unlöslich. Aus siedendem Eisessig und aus siedendem Alkohol lassen sie sich umkrystallisieren, sind aber in der Kälte darin schwer löslich. Dagegen lösen sie sich meist in kaltem Chloroform reichlich, etwas weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr stark aber namentlich in kaltem Aceton. Letzteres bildet ein willkommenes Mittel, die entstandenen Farbstoffe von einer kleinen Menge bei der Reaction nicht angegriffenen Anhydrobisdiketohydrindens zu trennen, welches in kaltem Aceton ganz unlöslich ist. Die sämtlichen analysirten Verbindungen wurden auf diese Weise gereinigt.

Die Analysen zeigten, dass auch bei sehr grossem Ueberschuss an Base die gebildeten Verbindungen immer aus gleichen Molekülen Keton und der betreffenden Base nach folgender Gleichung entstehen:



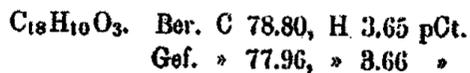
Hierin unterscheidet sich diese Farbstoffgruppe von der der Cörlignonfarbstoffe, bei welcher 2 Moleküle Base unter Abspaltung zweier Moleküle Methylalkohol eintreten. Offenbar befindet sich im Anhydrobisdiketohydrinden nur 1 Hydroxyl in der Lage, in der sich zwei Methoxylgruppen des Cörlignons befinden.

Daher haben auch die Verbindungen noch weniger basischen Charakter, als die Cörlignonfarbstoffe. Sie lösen sich daher nicht, wie diese, in kalter alkoholischer Salzsäure.

Sie besitzen sogar einen, allerdings recht schwachen, Säurecharakter. So lösen sich z. B. diejenigen unter ihnen, in deren Aminrest ein besonderer Grund für Alkalilöslichkeit nicht gegeben ist, z. B. der *p*-Toluidinfarbstoff, zwar nicht in kaltem wässerigem Kali; beim Kochen gehen sie aber allmählich mit rothgelber Farbe in Lösung. In alkoholischem Kali lösen sie sich auch in der Kälte spielend mit derselben Farbe auf; durch Ansäuern fallen sie aus letzterer Lösung wieder mit der ursprünglichen blauen Farbe aus. Diese Löslichkeit lässt sich auch zum Färben benutzen, indem man in der schwach alkalischen, warmen Flotte Wolle färbt und diese dann durch ein schwaches Säurebad zieht. In der Färberei verhalten sich diese Farbstoffe sonst den Cörlignonfarbstoffen ganz ähnlich. Worauf hier die Alkalilöslichkeit zurückzuführen ist, bedarf noch näherer Feststellung.

Durch Zusatz von Salzsäure zur kochenden alkoholischen Lösung dieser Farbstoffe werden sie in wenigen Augenblicken bis auf

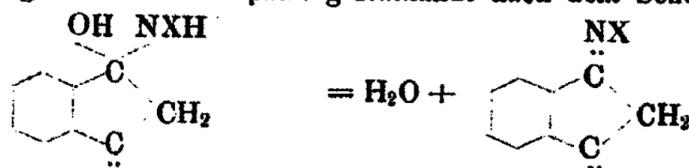
einen hellbräunlichen Ton entfärbt. Dabei findet eine Rückspaltung des Farbstoffes in seine beiden Componenten statt; das schwerlösliche Anhydrobisdiketohydrinden fällt dabei nach Wasserzusatz aus, während die angewandte Base in der salzsauren Lösung bleibt. Beim  $\psi$ -Cumidin-Farbstoff wurden die isolirten Bestandtheile nicht nur qualitativ identificirt, sondern auch ihrer Menge nach bestimmt, welche der aus der Umkehrung der Bildungsgleichung zu folgernden sehr nahe kam, sodass der Process der Spaltung quantitativ verläuft. Das abgespaltene Anhydrobisdiketohydrinden wurde auch noch durch die Analyse identificirt.



Farbstoffe wurden aus Anhydrobisdiketohydrinden dargestellt mit: Anilin, Toluidin,  $\psi$ -Cumidin,  $p$ -Chlor- und  $p$ -Brom-Anilin,  $m$ -Amidobenzoësäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin,  $m$ -Amidophenol, Amidothymol,  $p$ -Anisidin, sulfanilsaurem Natrium,  $o$ -Toluyldiamin,  $p$ -Phenylendiamin,  $p$ -Diamidodiphenylmethan u. A. Die äussere Erscheinung war genau wie bei den entsprechenden Cörolignonfarbstoffen, meist bis in kleine Details hinein. So ist auch hier der  $\psi$ -Cumidin-Farbstoff in Eisessig beträchtlich löslicher, als der Toluidinfarbstoff. Zur Bereitung des Sulfanilsäurefarbstoffes muss man auch hier eine heisse, concentrirte, wässrige Lösung von sulfanilsaurem Natrium zur heissen Eisessiglösung der Ketosubstanz zugeben. Der Sulfanilsäurefarbstoff wird schon beim Kochen mit ganz verdünnter Säure zerstört.

Secundäre Basen, wie Diphenylamin, und tertiäre, z. B. absolut anilinfreies Chinaldin, geben mit Anhydrobisdiketohydrinden die blaue Reaction nicht, welche daher eine freie Amidgruppe verlangt.

Hiernach möchte man geneigt sein, auf Ersatz eines der Ketosauerstoffe durch den Rest NX zu schliessen und die obige Formel I für das Anhydrobisdiketohydrinden zu bevorzugen. Formel II empfiehlt sich aber vorläufig mehr, weil dann, entsprechend dem analogen Ersatz von Methoxylgruppen bei der Bildung der Lignonfarbstoffe, hier der Ersatz eines Hydroxyls angenommen werden könnte<sup>1)</sup>. Allerdings bleibt der Ersatz von OH durch NX" ungewöhnlich; er liesse sich hier aber so erklären, dass der Eintritt durch Addition und darauf folgende Wasserabspaltung stattfände nach dem Schema:



<sup>1)</sup> Vergl. auch Naphtochinonanilid aus Oxynaphtochinon: Liebermann und Jacobson (Ann. d. Chem. 211, 82).

Hierüber, wie über die speciellere Constitution des Anhydrodiketohydrindens, können erst weitere Arbeiten entscheiden.

Auch Diketohydrinden,  $C_9H_8O_2$ , giebt bei der analogen Behandlung mit aromatischen Aminbasen dieselben Farbstoffe. Aber meist tritt die Reaction hier wesentlich langsamer und unreiner ein. Offenbar wandelt sich das sehr labile, leicht in die Anhydroverbindung übergehende Diketohydrinden zuerst in jene um, und erzeugt daher dieselben Farbstoffe wie sie. Die Ausbeute aus Diketohydrinden ist demgemäss viel schlechter. Ein Unterschied in den Eigenschaften der entstehenden Farbstoffe beiderlei Herkunft wurde nicht beobachtet. Speciell lieferte die Spaltung des aus Diketohydrinden dargestellten *p*-Toluidinfarbstoffs mit alkoholischer Salzsäure glatt Anhydrobisdiketohydrinden als Spaltungsproduct. Ganz beweisend für die Abstammung ist allerdings das Auftreten des Anhydroproducts bei der Spaltung nicht, da letzteres auch durch das Kochen mit Salzsäure aus Diketohydrinden entstanden sein könnte. Sicherem Aufschluss musste aber hier die Elementaranalyse des Farbstoffs geben. Und hier wurde dann auch dieselbe Zusammensetzung für die Toluidide beiderlei Provenienz erhalten. (Analyse siehe unten.)

Um ein für die Lösung der Constitutionsfrage brauchbares, dem Anhydrobisdiketohydrinden nahestehendes, weiteres Ausgangsmaterial für ähnliche blaue Farbstoffe aufzufinden, wurde fast die ganze Diketohydrindengruppe in ihren wichtigsten Gliedern durchgearbeitet. Die Bemühungen zur Auffindung solcher Farbstoffe blieben aber durchaus negativ. Dies ist um so bemerkenswerther, als schon v. Kostanecki<sup>1)</sup> einigen Gliedern der Gruppe trotz ihrer gelben Farbe und des mangelnden Stickstoffs an Indigo anklingende Namen wegen ihrer vermeintlichen Constitutionsanalogie mit Letzterem gegeben hat.

Kaufmann<sup>2)</sup> ist sogar noch weiter gegangen und hat einen dieser Körper, von rother Farbe, als »Indenigo« bezeichnet. Dass eine Beziehung zum Indigo vielleicht auch in meinen blauen Verbindungen vorliegt, scheint mir gar nicht unwahrscheinlich, aber an welcher Stelle des Moleküls eine solche Analogiegruppierung anzunehmen ist, bedarf noch sehr des Nachweises.

Hier möge noch kurz der mit negativem Erfolg untersuchten Verbindungen der Diketohydrindengruppe Erwähnung geschehen.

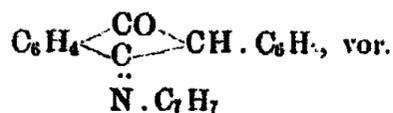
Phenyldiketohydrinden,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot C_6H_5^3)$ , giebt, mit Eisessig und *p*-Toluidin gekocht, schöne orangerothe Blättchen,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1184 und 2138.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 384.

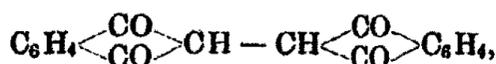
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2577.

die sich aus Eisessig oder Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Schmp. 244°. Der Analyse zufolge liegt das Monotoluidid,

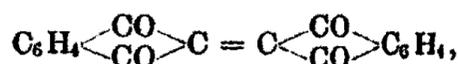


$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Ber. C 84.89, H 5.47, N 4.50.  
Gef. » 84.53, » 5.71, » 4.45.

Phenyldiketochlorhydrinden<sup>1)</sup>, Monobrom- und Dibrom-Anhydrobisdiketohydrinden<sup>2)</sup> geben mit Eisessig und *p*-Toluidin ebensowenig Blau als Nathanson's Bisdiketohydrinden<sup>3)</sup>,

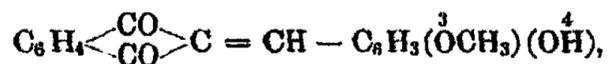


und Kaufmann's<sup>4)</sup> Diphtalyläthen, sein Indenigo,



welcher letztere höchst wahrscheinlich mit dem von Nathanson beschriebenen rothen Nebenproduct der Bisdiketohydrindendarstellung identisch ist. Auch Kaufmann's Diphtalyläthan<sup>5)</sup>, welches mit Gabriel und Michael's<sup>6)</sup> Aethindiphtalyl identisch zu sein scheint, zeigt von der blauen Reaction nichts.

Dasselbe gilt auch von v. Kostanecki's Oxybenzalindandionen, von denen der aus Diketohydrinden und Vanillin durch Wasseraustritt entstehende 3, 4-Dioxybenzalindandionmonomethyläther<sup>7)</sup>,



dargestellt und geprüft wurde.

Ebensowenig geben die Chinongruppirungen des Anthracens — der grösste Theil der Anthrachinonfarbstoffe wurde durchgeprüft —,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon, Phenanthrenchinon, Chryso- und Picen-Chinon, Euranthon, die Oxyketone der aromatischen Reihe, wie Gallacetophenon und Tetraoxyphenylnaphtylketon, und zahlreiche natürliche Farbstoffe zu analogen Blaufärbungen Anlass. Ob die blauen Farbstoffe, welche sich gemäss einem neueren Zusatzpatent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. zu D. R.-P. 93223 bei der Oxydation von Leukoxyanthrachinonaniliden bilden, mit der vorstehenden Farbstoffgruppe in Beziehung stehen, lässt sich aus der Patentschrift nicht entscheiden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2577.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 252, 78.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2582.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 30, 386.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 384.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 10, 1560.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 30, 1184 und 2138.

## Experimenteller Theil.

Anhydrobisdiketohydrinden-*p*-toluid,  $C_{18}H_{10}O_2 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$ . 1 Mol. Anhydrobisdiketohydrinden wird in etwa seinem 25-fachen Gewicht Eisessig siedend gelöst, und die heisse Lösung von  $1\frac{1}{4}$  Mol. *p*-Toluidin in ihrem ca. 5-fachen Gewicht heissen Eisessigs gelöst hinzugegeben. Nach wenigen Augenblicken tritt die Blaufärbung ein; man entfernt nun vom Sandbad oder Drahtnetz, um die Temperatur etwas sinken zu lassen, und erhöht sie in Intervallen von einigen Minuten immer wieder bis in die Nähe des Siedepunktes, um dann immer gleich wieder von der Wärmequelle zu entfernen. Nach 10 — 15 Minuten ist die Operation zu Ende. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem dunklen Krystallbrei, event. fällt man durch Zusatz geringer Mengen Wasser. Die mit Essigsäure und Wasser gut ausgewaschene Substanz löst man, nach dem Absaugen auf Thon, noch feucht in kaltem Aceton und filtrirt, wobei etwas unangegriffenes Anhydroketon zurückbleibt. Aus der Lösung kann man das Aceton theilweise oder ganz wegkochen, im letzteren Falle bleibt eine prächtig kupferglänzende Masse zurück. Besser fällt man die Acetonlösung durch geringe Mengen Wasser; sind die Mengen richtig gewählt, so erhält man sofort schöne dunkelmetallglänzende Nadeln. Diese Art der Reindarstellung gilt im Allgemeinen für diese ganze Farbstoffserie, wenn nicht der angefügte Rest eine Variante in der Art der Reinigung anzeigt (vergl. die Lignonfarbstoffe). Bei  $105^\circ$  trocknen die Substanzen leicht und sicher, dagegen sind sie ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen mit Bleichromat zu verbrennen.

$C_{25}H_{17}NO_2$ . Ber. C 82.64, H 4.68, N 3.85.  
Gef. » 82.14, 82.34<sup>1)</sup>, » 5.02, 4.99<sup>1)</sup>, » 3.57.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rothoranger Farbe, Wasser fällt ihn unverändert wieder aus. Mit Schwefelsäure von 50 — 60 pCt. Anhydridgehalt unter Eiskühlung vermischt, bildet er eine blaue Sulfosäure.

Anhydrobisdiketohydrinden- $\psi$ -cumidid,

$C_{18}H_{10}O_2 (N \cdot C_6H_2 (CH_3)_3)$ .

Bei der Darstellung ist, wegen der grösseren Löslichkeit des Farbstoffs,  $\frac{1}{3}$  Eisessig weniger, als im vorstehenden Fall anzuwenden. Krystallisirt leicht in hübschen dunkelmetallischen Nadeln aus Alkohol, wässrigem Aceton etc.

$C_{27}H_{21}NO_2$ . Ber. C 82.86, H 5.37.  
Gef. » 83.08, » 5.65.

<sup>1)</sup> Aus Diketohydrinden (s. o.) dargestellter Farbstoff.

Anhydrobisdiketohydrinden- $\beta$ -naphthalid,  
 $C_{18}H_{10}O_2$  (N.  $C_{10}H_7$ ) ( $\beta$ ).

Viel schwerer löslich, als die vorige Verbindung, sonst sehr ähnlich.

$C_{28}H_{17}NO_2$ . Ber. C 84.21, H 4.28, N 3.51.  
 Gef. » 84.47, » 4.65, » 3.54.

Anhydrobisdiketohydrinden-*m*-amidobenzoësäure,  
 $C_{18}H_{10}O_2$  (N.  $C_6H_4$ .  $CO_2H$ ) (*m*).

In kaltem wässrigem Alkali spielend mit rother Farbe löslich, durch Säure wieder gefällt.

$C_{25}H_{15}NO_4$ . Ber. C 76.34, H 3.82, N 3.56.  
 Gef. » 74.88<sup>1)</sup>, » 4.21, » 3.54.

Anhydrodiketohydrinden-*p*-chloranilin,  
 $C_{18}H_{10}O_2$  (N.  $C_6H_4Cl$ ) (*p*).

Verhalten wie die früheren, relativ schwer löslich.

$C_{24}H_{14}NO_2Cl$ . Ber. C 75.10, H 3.65, Cl 9.25, N 3.68.  
 Gef. » 74.95, » 3.94, » 9.18, » 3.61.

Meinen Assistenten, HHrn. Dr. G. Cybulski und F. Wiedermann sage ich für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

553. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.  
 (Eingegangen am 28. December.)

Unsere Versuche mit der Ueberuransäure haben uns zu der Ansicht geführt, dass die Salze der Alkalien und alkalischen Erden Verbindungen von Metallhyperoxyden mit der Ueberuransäure bilden. Demnach muss ihr saures Ammoniumsalz als eine Verbindung von Ammoniumhyperoxyd mit der Ueberuransäure betrachtet werden. Aber da das Ammoniumhyperoxyd nicht bekannt ist, weshalb auch das Vorhandensein solch' eines Salzes problematisch erscheint, so haben wir eine Untersuchung über die Bildung des Ammoniumhyperoxydes unternommen, deren Ergebnisse wir jetzt vorläufig mittheilen.

Bei der Einwirkung einer ätherischen concentrirten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt war, auf eine ätherische Lösung von Ammoniak, welche bis zur gleichen Tempe-

<sup>1)</sup> Der Verlust im Kohlenstoff rührt daher, dass die Substanz bei  $105^{\circ}$  ihr Wasser sehr langsam verliert und in Folge dessen nicht ganz trocken-constant zur Analyse gebracht worden war.

ratur abgekühlt war, beobachtet man die Abscheidung einer schweren, wenig beweglichen Flüssigkeit, die sich in desto grösserer Quantität bildet, je niedriger die Temperatur der zusammenwirkenden Substanzen ist. Dabei merkt man das Verschwinden des charakteristischen, ammoniakalischen Geruches. Wenn man die Reaction in diesem Stadium unterbricht und die abgeschiedene schwere Flüssigkeit einige Male sorgfältig mit abgekühltem Aether auswäscht, so wird ein schwacher ammoniakalischer Geruch merkbar, der von der Dissociation der neugebildeten Substanz abhängt. Bei dem Zugiessen einer concentrirten Lösung von Aetzkali zu dieser neugebildeten Flüssigkeit beobachtet man ein schwaches Brausen mit reicher Entwicklung von gasförmigem Ammoniak, wobei sich Kaliumhyperoxyd bildet.

Die vorliegende Thatsache zeigt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Wasserstoffhyperoxyds eine Reaction stattfindet; das gebildete Ammoniumhyperoxyd entwickelt gleich anderen Ammoniumverbindungen freies Ammoniak bei der Einwirkung fester Alkalien; diese Verbindung dissociirt sehr leicht in ihre Componenten — in Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd, weshalb das Ammoniumhyperoxyd sich in desto grösserer Quantität bildet, je niedriger die Temperatur der reagirenden Lösungen ist.

Das Ammoniumhyperoxyd besitzt eine starke alkalische Reaction, ist leicht in Alkohol löslich, in Aether dagegen nicht löslich, ruft gleich dem Wasserstoffhyperoxyde eine Reizung der Haut hervor und lässt auf derselben ebenfalls weisse Flecken. Bei der Einwirkung schwacher Schwefelsäure bildet sich Wasserstoffhyperoxyd.

Die wässrige Lösung des Hyperoxydammoniums zersetzt sich unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoff und Bildung einer geringen Menge von Ammoniumnitrit. Die Sauerstoffentwicklung erfolgt dabei anfangs langsam, dann geht sie stürmisch weiter, um am Schlusse der Reaction wieder schwächer zu werden.

Nachdem wir durch die angeführten Thatsachen die Existenz und einige charakteristische Eigenschaften des Ammoniumhyperoxydes festgestellt hatten, sind wir zur Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung desselben übergegangen.

Zu diesem Zwecke wurde das Ammoniumhyperoxyd auf folgende Weise vorbereitet: auf die ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd wurde mit gleichfalls ätherischer Lösung von Ammoniak eingewirkt, bis der Ammoniakgeruch deutlich merkbar wurde, das Gefäss dann luftdicht verschlossen und in feste Kohlensäure gebracht. In der ätherischen Lösung bilden sich bald nadelförmige Blättchen, welche zu einer dichten krystallinischen Masse erstarren. Danach wurde diese Masse etliche Male mit trockenem Aether geschüttelt und, nach

Entfernung der letzten Spuren desselben durch schnelles Durchleiten von Luft, analysirt:

$(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{NH}_3$  10.75,  $\text{H}_2\text{O}_2$  32.27.  
Gef. „ 10.4. „ 31.9.

In anderen Fällen haben wir nur die Verhältnisse zwischen Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd bestimmt:

Gef.: 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.4620 g. Gef.: 2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.0786 g.  
 $\text{NH}_3$  0.1506 „  $\text{NH}_3$  0.0255 „

Die angeführten Ergebnisse weisen auf folgende Zusammensetzung hin:  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$ , obgleich die Menge des Krystallwassers nicht immer constant bleibt.

Wie man aus der angeführten Analyse und aus den Thatsachen, auf welche schon hingewiesen wurde, erschen kann, existirt das Ammoniumhyperoxyd in Verbindung mit Wasserstoffhyperoxyd; nichtsdestoweniger hat die Verbindung beider Hyperoxyde im angegebenen Verhältnisse die Neigung, langsam unter Entwicklung von Ammoniak zu dissociiren.

Gegenwärtig sind wir mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt.

Odessa, Universität.

#### 554. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. December.)

Nachdem ich in meiner ersten Mittheilung<sup>1)</sup> die umwandelnde Wirkung des Phosphorpentachlorids (und -bromids) constatirt hatte, alsdann in der zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> die Inversion mit Hilfe des Ammoniaks (und der Amine) bei weiterem Abbau des Zwischenproductes nachgewiesen worden ist, soll durch die gegenwärtige Arbeit eine weitere und, wie mir scheint, die einfachste Methode mitgetheilt werden, durch welche es gelingt, aus ein und demselben activen Halogenderivat, durch den gleichen Substitutionsvorgang (directer Ersatz des Halogens durch die Hydroxylgruppe) und durch ganz analog gebaute Agentien (Silber-Oxyd und -Carbonat, sowie Kalihydrat), ohne die Bildung von Zwischenproducten sowohl das rechts-, als auch das links-drehende Hydroxyderivat zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 133.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2795.

Bereits früher (cf. die erste Mittheilung)<sup>1)</sup> wurden die Resultate der Einwirkung von Silberoxyd und Silbersalzen auf *l*-Brombernsteinsäure — wobei *l*-Aepfelsäure resultirte — und auf *d*-Chlorbernsteinsäure — welche *d*-Aepfelsäure lieferte — mitgetheilt. In weiterer Verfolgung dieser Substitutionsvorgänge habe ich auch noch die Einwirkung von Silbercarbonat auf die wässrigen Lösungen sowohl der *l*-Brombernsteinsäure, als auch der *d*-Chlorbernsteinsäure studirt. In allen Fällen resultirten Aepfelsäuren, deren Drehungsrichtung in Acetonlösung, oder in Gegenwart der alkalischen Uranlösung<sup>2)</sup>, oder in Form der Ester dieselbe war, wie bei der activen Halogenverbindung. So lieferte z. B. *l*-Brombernsteinsäure in wässriger Lösung, mit 1—2 Mol. Silbercarbonat versetzt und eingedampft, nach dem Behandeln mit Salzsäure, Filtriren und Einengen eine *l*-Aepfelsäure, deren Drehungsgrösse und Drehungsrichtung durch alkalische Uransalzlösung in gleicher Weise, wie bei der natürlichen *l*-Aepfelsäure, beeinflusst wurde. Andererseits wurde aus *d*-Chlorbernsteinsäure, in derselben Weise, durch Silbercarbonat eine Aepfelsäure gewonnen, die beim Verestern mit Methylalkohol und bei der Behandlung mit Acetylchlorid einen Acetyläpfelsäuredimethylester lieferte, dessen Drehung im 10 mm Rohr  $\alpha_D = + 23^\circ$  betrug, während für den *l*-Acetyläpfelsäuredimethylester als höchster Werth  $\alpha_D = - 27.45^\circ$  ermittelt wurde<sup>3)</sup>.

Ferner wurde durch Parallelversuche constatirt, dass *l*-Acetyläpfelsäureester beim Verseifen mit alkoholischem Kali rückwärts *l*-Aepfelsäure regeneriren lässt, — es konnte daher bei der Acetylierung keine Inversion stattgefunden haben; es stellt daher die aus der *d*-Chlorbernsteinsäure mit Hilfe des Silber-Carbonats (-Nitrats, -Oxyds) gewonnene Aepfelsäure die Rechtsform dar.

Es ergibt sich daher, dass bei der Substituierung des Halogens (Chlors oder Broms) durch Hydroxyl in Gegenwart der Verbindungen des Silbers eine Oxysäure von gleicher Drehungsrichtung, wie das Ausgangsmaterial, entsteht.

Zu ganz andern Resultaten gelangt man, wenn man den Ersatz des Halogens mit Kalihydrat (in wässriger oder alkoholischer Lösung) durchführt; gewöhnlich wird angenommen, dass bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenverbindungen, z. B. Monohalogenfettsäuren, eine Halogenwasserstoffabspaltung auftritt, wodurch ein Uebergang von den gesättigten zu den ungesättigten Säuren ermöglicht wird. Es gilt dies jedoch nur unter bestimmten Bedingun-

<sup>1)</sup> l. c. p. 136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 80, 2889.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem., 17, 256.

gen, die wesentlich von der Concentration der Reaktionsmasse abhängen. Wurden etwa 5 g *d*-Chlorbernsteinsäure in ca. 10 g absoluten Alkohols gelöst und mit einer Lösung von 4 Molekülen (7 g) Kalihydrat in 30 g Alkohol mehrere Stunden bei 60° digerirt, so resultirt eine vollkommen inactive Lösung, und aus der Reaktionsmasse konnten 3 g Fumarsäure isolirt werden, die ebenfalls vollkommen inactiv war. Die gleiche Reaction wurde mit *l*-Brombernsteinsäure durchgeführt, nur wurde bei noch geringerer Temperatur gearbeitet: 5 g der *l*-Säure wurden in 15 g gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit 7 g Kalihydrat, in 10 ccm Aethylalkohol gelöst, versetzt; nach 4-stündigem Digeriren bei 30–45° wurde filtrirt; das Filtrat erwies sich als vollkommen inactiv, und aus dem Niederschlag wurden 2 g Fumarsäure gewonnen, die ebenfalls als absolut inactiv sich erwies<sup>1)</sup>.

Anschliessend hieran sei mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von 4-procentigem Natriumamalgam auf *l*-Brombernsteinsäure in alkoholischer Lösung, ohne äussere Wärmezufuhr, ein Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfindet, wobei vollkommen inactive, bei 185–186° schmelzende Bernsteinsäure sich bildet<sup>2)</sup>.

Wird die Concentration des alkoholischen Kalis herabgesetzt und die Einwirkung bei etwa 60–70° vorgenommen, so gelangt man — neben der oben skizzirten Halogenwasserstoffabspaltung — noch zur Substituierung des Halogens durch den Hydroxylrest.

Von der reinen *d*-Chlorbernsteinsäure wurden 15 g in 120 ccm Methylalkohol gelöst; zu dieser Lösung wurden 20 g reinstes Kalihydrat, gelöst in 180 ccm Methylalkohol, hinzugefügt; bei der Polarisation gab die klare Flüssigkeit eine Rechtsdrehung  $[\alpha]_D = +30^\circ$ . Wird nun die Lösung in einem Erlenmeyer oder in einer flachen Schale auf dem Wasserbad allmählig erwärmt, so tritt schon nach wenigen Minuten eine krystallinische Ausscheidung auf, während die Rechtsdrehung abnimmt, um bei weiter fortschreitender Salzausscheidung und Erwärmung in eine Linksdrehung umzuschlagen. Beim Verdampfen in der Schale bleibt ein weisses Salzgemisch zurück, das mit Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne verdampft wurde; zieht man nun diesen Rückstand mit heissem Aceton aus, so geht in dieses Lösungsmittel nahezu reine Aepfelsäure über — in einer Menge von 7 g —, während beim Aufnehmen des in Aceton Ungeklärten mit Wasser etwa 5 g gewöhnliche inactive Fumarsäure erhalten werden.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Van't Hoff, Lagerung der Atome etc. p. 3, wo infolge eines Druckfehlers Brom- statt Chlor-Bernsteinsäure steht.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Van't Hoff, l. c., p. 16.

Welche Aepfelsäure war nun entstanden? Nach den oben geschilderten Ergebnissen der Substitution mittels Silberoxyd konnte eine *d*-Aepfelsäure vermuthet werden; doch, wie schon erwähnt wurde, ging die anfängliche Rechtsdrehung des Reactionsgemisches allmählich durch Null in eine schwache Linksdrehung über, — es musste daher bei der Einwirkung von Alkali ein anderes optisches Individuum sich gebildet haben. Zur Charakterisirung der optischen Eigenschaften dieser Aepfelsäure wurde die Drehung in Gegenwart der alkalischen Uransalzlösung vorgenommen; 0.12 g der nicht absolut reinen Säure wurden mit 2 ccm Kalihydrat ( $c = 10$ ) und 2 ccm Uranyl-nitratlösung ( $c = 50$ ) versetzt, mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt und unter Erwärmen klar gelöst; bei der Polarisation ergab sich:

für  $c = 0.6$ ,  $l = 2$  dem  $\alpha_D = -5.20^\circ$ , also  $[\alpha]_D = -433^\circ$ .

Natürliche, also *l*-Aepfelsäure, ergab, parallel gemessen, unter denselben Bedingungen:

für  $c = 0.65$ ,  $l = 2$  dem  $\alpha_D = -6.10''$ , also  $[\alpha]_D = -470^{01}$ .

Demnach ist die obige Aepfelsäure — *l*-Aepfelsäure, welche aus der *d*-Chlorbernsteinsäure durch alkoholisches Kalihydrat entstanden ist. —

Es galt nun auch den Gegenbeweis zu erbringen, d. h. dass aus der *l*-Chlorbernsteinsäure durch die gleiche Substitution die *d*-Aepfelsäure gebildet wird.

Es wurden 15 g ( $= \frac{M}{10}$ ) reiner *l*-Chlorbernsteinsäure in 130 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g reinsten Kalihydrats in ca. 190 ccm Methylalkohol vermischt; durch Filtration wurde eine geringe flockige Ausscheidung beseitigt; die klare Flüssigkeit wurde polarisirt: da

$c = 4.7$ ,  $l = 1$  dem,  $\alpha_D = -1.2^\circ$  betrug, so ist  $[\alpha]_D = -25.5''$ .

Beim Erwärmen in einer flachen Schale auf dem Wasserbad trat hier alsbald eine Ausscheidung ein, während entnommene Proben der Flüssigkeit eine Abnahme der Drehung erkennen liessen. Die ganze Reactionsmasse wurde vorsichtig concentrirt, um das heftige Stossen (von dem ausgeschiedenen Niederschlag herrührend) zu beseitigen, mit 10 ccm Wasser versetzt und bis zur Trockne eingedampft. Wurde nun weiter die trockne Masse mit concentrirter Salzsäure übergossen, abermals eingedampft und — wie oben — mit Aceton, bzw. Wasser extrahirt, so wurden etwa 6 g Fumarsäure (inactiv) und 6 g Aepfelsäure abgeschieden. Behufs Entscheidung des optischen Charakters

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2890.

wurde diese Säure in Gegenwart der alkalischen Uranylsalzlösung polarisirt:

$c = 0.5$ , Alkali- und Uran-Menge wie in den vorigen Fällen,  $l = 2$  dem

$$[\alpha]_D = + 4.25^\circ, [\alpha]_D = + 425^\circ.$$

Es liegt daher hier der (nahezu reine) optische Antipode der vorigen Aepfelsäure, d. h. die *d*-Aepfelsäure vor, die ihrerseits aus der *l*-Chlorbernsteinsäure durch directe Substitution entstanden ist.

Die etwas niedrigeren Drehungswerthe für die Antipoden erklären sich durch Beimengungen von Fumarsäure, welche nicht ganz leicht zu entfernen ist; für den vorliegenden Zweck war diese kleine Verunreinigung belanglos, da es mir nur galt, die Natur der entstandenen Producte festzustellen.

Ein anderer Reactionsverlauf ist unter den eingehaltenen Vorsichtsmaassregeln ohne Zwang nicht denkbar; Verunreinigungen activer Natur, wie z. B. noch unzersetzte active Halogensäuren, sind bei dem eingeschlagenen Modus der Drehungsermittlung ohne Bedeutung, da nach meinen früheren Bestimmungen<sup>1)</sup> solche Körper der Uranylsalzlösung gegenüber sich gerade entgegengesetzt der Aepfelsäure verhalten, und nur die Aepfelsäure allein jene enorme Steigerung der Drehungswerthe durch das Uranylsalz erfährt. Ich habe daher bei der Identificirung der obigen Aepfelsäure keine Zuflucht zu der Elementar-Analyse genommen, sondern den Identitätsbeweis auf Grund der Uebereinstimmung chemischer Eigenschaften, sowie des überaus prägnanten optischen Verhaltens meiner Säuren mit der natürlichen Aepfelsäure geführt.

In gleicher Weise, wie die alkoholische, wirkt auch die wässrige Kalilauge; zur gleichen Umwandlung der Antipoden führt auch die Anwendung wässrigen Baryhydrats: indessen ist in beiden Fällen die Isolirung der Aepfelsäure eine weniger bequeme, da die Ausbeuten sehr gering sind.

Dass die *l*-Brombernsteinsäure durch methylalkoholisches Kalihydrat in gleicher Weise, wie die *l*-Chlorbernsteinsäuren, umgewandelt wird, habe ich ebenfalls constatiren können. Die in Angriff genommenen, molekular bemessenen Mengen, die Arbeitsart, sowie der Verlauf der Reaction entsprachen den bei den Chlorbernsteinsäuren ermittelten und geschilderten, ebenfalls gleichartig mit den früheren waren die Mengenverhältnisse zwischen der inactiven Fumarsäure und der *d*-Aepfelsäure. Die gleiche Inversion gelang, wenn die *l*-Brombernsteinsäure mit wässriger Kalilauge behandelt wurde.

Als Schlussresumé ergibt sich Folgendes: 1. in chemischer Beziehung ist die Wirkung des Silberoxyds (Silbercarbonats) iden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2892 ff.



stoffatoms optisch activ sind, demnach im Gegensatz zu den Lehren der Stereochemie stehen?

3. Oder ist dieser Gegensatz nur ein scheinbarer, indem die Activität nicht durch das Tannin als solches, sondern nur durch active Beimengungen in dem bisher für rein angesehenen Präparat bedingt ist?

Die Tragweite dieser Probleme ist ja evident; bisher sind jedoch nur von H. Schiff Versuche zur Lösung derselben unternommen worden <sup>1)</sup>. Zunächst konnte Schiff die Entdeckung Günther's vollauf bestätigen, — alle untersuchten Handelssorten des Tannins erwiesen sich trotz vorgenommener Reinigung als stark rechtsdrehend, wobei jedoch die Drehungsgrösse je nach Alter oder Herkunft der Präparate starken Schwankungen unterworfen war; während Günther für  $c = 1$  in Wasser  $[\alpha]_D = +75^\circ$  fand, variirte in den Schiff'schen Präparaten die spezifische Drehung zwischen  $[\alpha]_D = +14''$  bis  $+67''$ , ausserdem erwies sie sich sehr abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Ferner wies Schiff nach, dass bei der Hydrolyse des Tannins durch verdünnte Salzsäure nur inactive Producte (Gallussäure) auftraten, und dass andererseits das aus Gallussäure aufgebaute künstliche Tannin ebenfalls optisch inactiv war. Dass Fremdkörper die Rechtsdrehung der Gerbsäure bewirkten, erscheint Schiff unwahrscheinlich, indem eine solche Verunreinigung nur einige Procente betragen kann, dabei aber eine Drehung besitzen müsste; wie sie für die bisher bekannten Substanzen nicht constatirt worden ist. »Es ist also offenbar, dass die Drehung durch die Gerbsäure selbst bewirkt wird!« Alsdann musste für die Tanninmolekel eine neue Formel mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom aufgestellt werden, — trotz mannichfaltiger Ansätze ergab dieser Versuch nur ein negatives Resultat, und Schiff kommt zu dem Schlussresultat, dass »eine Formel mit asymmetrischem Kohlenstoff vor der Hand nicht erfindbar ist«.

Damit ist der oben angedeutete Widerspruch zwischen der Theorie und dem Verhalten des Tannins nur noch schärfer hervorgehoben worden; das Unbehagen, welches durch die abweichende Stellung des Tannins in einer schier endlosen Kette von Thatsachen hervorgerufen wird, die bisher vollkommen der Theorie von van 't Hoff und Le Bel sich einordnen liessen, mag es erklärlich erscheinen lassen, dass ich versucht habe, auch von mir aus etwas zur Klärung dieses wichtigen Problems beizusteuern. Dabei habe ich die Frage nach der Constitution des Tannins von vornherein aus dem Bereich meiner Versuche ausschalten zu müssen geglaubt; mir erschien eine andere Frage wesentlicher, da sie als Vorfrage zu der soeben angedeuteten

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1895, 1680; 1896, 865.

betrachtet werden kann, nämlich: Ist das Tannin tatsächlich ein chemisches Individuum? Sollte es nicht gelingen, durch verschiedene Verfahren das sogen. reine Tannin in Fractionen mit verschiedener Activität zu zerlegen? Wenn dies gelingen sollte, so war damit die Nichthomogenität des Tannins erwiesen und gleichzeitig nahegelegt worden, dass vor der Hand keine zwingende Veranlassung vorliegt, in die Discussion über die physikalischen Eigenschaften und die chemische Configuration der Gerbsäure einzutreten, da wir gar kein Tannin als chemisches Individuum besitzen, also auch nichts über sein optisches Verhalten wissen können.

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Tannin puriss. lewiss. von Schuchardt; die optische Activität dieses Präparates wurde mit Hilfe der Landolt'schen Strahlenfilter für verschiedenes Licht, verschiedene Lösungsmittel und Concentrationen ermittelt:

## Wasser:

c =	$[\alpha]_{\text{roth}}$	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\alpha]_{\text{grün}}$	$[\alpha]_{\text{blau}}$	$[\alpha]_{\text{dunkelblau}}$
1	+ 50.0°	+ 67.5°	+ 87.0°	+ 104.5°	+ 139.5°
2.5	+ 48.0°	—	+ 88.6°	—	—
4	+ 39.6°	—	+ 74.4°	—	—
10	+ 27.6°	—	+ 49.2°	—	—

## Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_{\text{r}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1; \frac{[\alpha]_{\text{D}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.35; \frac{[\alpha]_{\text{gr}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.74; \frac{[\alpha]_{\text{bl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.09; \frac{[\alpha]_{\text{dbl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.79.$$

## Alkohol:

c = 11	+ 11.0°	—	+ 27°	—	—
--------	---------	---	-------	---	---

## Essigsäureäthylester:

= 1	—	+ 17.5°	—	—	—
-----	---	---------	---	---	---

Ein von Merck bezogenes Tannin (geruchlos, löslich) lieferte folgende Drehungswerthe:

## Wasser:

c =	$[\alpha]_{\text{roth}}$	$[\alpha]_{\text{D}}$	$[\alpha]_{\text{grün}}$	$[\alpha]_{\text{blau}}$	$[\alpha]_{\text{dunkelblau}}$
1	+ 9.5°	+ 15.0°	+ 18.5°	+ 24.0°	+ 31.5°

## Essigsäureäthylester:

1	—	+ 21.0°	—	—	—
---	---	---------	---	---	---

## Rotationsdispersion:

$$\frac{[\alpha]_{\text{r}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1; \frac{[\alpha]_{\text{D}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.58; \frac{[\alpha]_{\text{gr}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 1.95; \frac{[\alpha]_{\text{bl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 2.5; \frac{[\alpha]_{\text{dbl}}}{[\alpha]_{\text{r}}} = 3.3.$$

Als weiteres käufliches Tanninpräparat wurde Tannigen (Di-acetyltannin) von Bayer untersucht:

Alkohol:

1 | +21.5° — +34.0° | +42.5° | +57.0°

Ferner wurde noch das Condensationsproduct von Formaldehyd mit Tannin, Tannoforn von Merck, gemessen:

Alkohol:

1 | +18.8° — +33.0° | +41.0° | —

Die mit dem oben polarisirten Schuchardt'schen Tannin angestellten Reinigungsversuche bestanden in folgenden Verfahren:

A) Reinigung mittels Dialyse durch einen porösen Thoncyllinder, indem eine concentrirte alkoholische Tanninlösung in den letzteren gebracht und in ein ebenfalls mit 90-procentigem Alkohol gefülltes Batterieglass versenkt wurde: unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln und Fernhalten von Licht wurde der Apparat während 5 Wochen in Thätigkeit gehalten, alsdann sowohl die innere, als auch die äussere Flüssigkeit vorsichtig concentrirt und daraus das Tannin isolirt.

Das aus der inneren Zelle erhaltene Tannin besass die Drehung:

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = + 52.0^\circ$ ,Essigester:  $c = 1.5$ ,  $[\alpha]_D = + 9.0'$ .

Das in der äusseren Zelle vorgefundene Tannin verhielt sich folgendermaassen:

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = + 42.0^\circ$ ,Essigester:  $c = 1.2$ ,  $[\alpha]_D = + 12.0^\circ$ .

B) Statt der Thonzelle wurde Pergamentpapier zur Dialyse der alkoholischen Tanninlösung benutzt; wie vorhin, war auch hier in der inneren mit Pergamentpapier verschlossenen Zelle die Tanninlösung, während in dem äusseren Cylinder anfangs nur 90-procentiger Alkohol sich befand; der Apparat functionirte 5 Wochen und lieferte zwei Tanninproben.

Im inneren Cylinder zurückgebliebenes Tannin besass die Drehung:

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = + 68.0^\circ$ ,Essigester:  $c = 1.5$ ,  $[\alpha]_D = + 15.0^\circ$ .

Das im äusseren Cylinder — in geringer Menge — vorhandene Tannin zeigte die Drehung:

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = + 21.0^\circ$ ,Essigester:  $c = 0.9$ ,  $[\alpha]_D = + 6.4^\circ$ .

C) Reinstes, oben charakterisirtes Schuchardt'sches Tannin wurde in Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt; die unterste von den gebildeten drei Schichten wurde abgeschieden.

und (wie bei A) und B)) über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum am dunklen Ort getrocknet.

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = +75^\circ$ ;  $[\alpha]_r = +57^\circ$ ;  $[\alpha]_{gr} = +99.5^\circ$ ;  
 $[\alpha]_{bl} = +124^\circ$ ;  $[\alpha]_{abl} = +161$ ;

Essigester:  $c = 1.3$ ,  $[\alpha]_D = +21^\circ$ .

D) Dasselbe Tannin wurde in Essigsäureester aufgelöst (20 g auf 60 g), filtrirt und mit 30 ccm Benzol gefällt; es bildet sich sofort ein öliger Bodensatz, welcher — als I. Fraction — von der noch trüben darüberstehenden Flüssigkeit getrennt wurde; Fällung I und Mutterlauge II wurden auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und getrocknet. Bei der Polarisation gaben sie folgendes Resultat:

I. (ölige Fällung) Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = +69.5^\circ$ ,

II. (Mutterlauge von I) Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = +59.5^\circ$ .

E) Dasselbe (Schuchardt'sche) reine Ausgangsmaterial wurde nach der Strecker'schen Methode in das Bleisalz übergeführt, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Mutterlauge im Vacuum concentrirt. Durch nachherige Extraction mit Essigester und Eindunsten im Vacuumexsiccator wurde das Tannin isolirt und getrocknet.

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_r = +62.5^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +75^\circ$ ;  $[\alpha]_{gr} = +115.5^\circ$ ;  
 $[\alpha]_{bl} = +133.5^\circ$ ;  $[\alpha]_{abl} = +166.5^\circ$ .

F) Die Fractionirung des reinen Ausgangsmaterials geschah mit Hilfe der Kochsalzlösung: Fällung und nachherige Reinigung durch Essigester.

Wasser:  $c = 1$ ,  $[\alpha]_D = +39^\circ$ .

Um die erhaltenen Resultate übersichtlich zu gestalten, sollen nachstehend die für Natriumlicht ermittelten Werthe der specifischen Drehungen neben einander aufgeführt werden:

Wasser:  $c = 1$ , Ausgangsmaterial:  $[\alpha]_D = +67.5^\circ$   
 liefert nach

Methode A		Methode B		Methode C	Methode D		Methode E	Methode F	Präparat von Merck
innen	aussen	innen	aussen		I	II			
$[\alpha]_D = +52^\circ$	$42^\circ$	$68^\circ$	$21^\circ$	$75^\circ$	$69.5^\circ$	$59.5^\circ$	$75^\circ$	$39^\circ$	$15^\circ$

Aus dem Verhalten des (Schuchardt'schen) reinen Ausgangsmaterials ergibt sich, dass das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch ist, indem es sich durch verschiedene Verfahren in Fractionen mit bald höherer, bald geringerer Drehung zerlegen lässt, wobei statt des ursprünglichen Werthes für  $[\alpha]_D = +67.5^\circ$  solche von  $[\alpha]_D = +21^\circ$  bis  $+75^\circ$  erhalten werden können; beim Vergleich des Schuchardt'schen Präparates mit dem Merck'schen

ersieht man, dass das käufliche Tannin nicht einmal ein constantes Gemisch ist, da die beiden Präparate ganz abweichende Activität in Wasser, sowie ein entgegengesetztes Verhalten in Essigester aufweisen. Eine etwaige praktische Verwerthung der Drehung des Tannins zu Reinheitsbestimmungen erscheint daher von vornherein kaum durchführbar. Andererseits resultirt, dass die in dem rechtsdrehenden Tanningemenge enthaltene active Substanz oder Configuration bei Substitutionen und Condensationen erhalten bleibt (vergl. Tannigen und Tanniform). Hiernach war die oben präcisirte Vorfrage erledigt, — damit kann man aber vor der Hand die Frage nach der abweichenden Stellung des Tannins gegenüber der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom ebenfalls als erledigt betrachten; da wir noch kein einheitliches Tannin, kein optisch actives Tannin als chemisches Individuum besitzen, so dürfte es überflüssig erscheinen, über die Constitution und die Eigenschaften desselben schon jetzt zu discutiren.

Etwas anders ist die Frage nach der Natur der activen Substanz in dem Tanningemisch. Zunächst ist zu bemerken, dass wir im käuflichen Tannin eine überaus hochmolekulare, complicirte Molekel vor uns haben: nach den Messungen Isabanejews<sup>1)</sup> beträgt das Molekulargewicht dieses Stoffes 1322; andererseits habe ich gezeigt, wie durch die Gegenwart einer ringförmigen, einer Anhydrid- oder Lacton-Bindung<sup>2)</sup>, und ferner, wie durch inactive Fremdkörper<sup>3)</sup> die an sich geringe Drehung einer activen Substanz enorm gesteigert werden kann. Wenn wir nun bedenken, wie wenig schon dem Aeusseren nach das Tannin als ein reiner Körper charakterisirt werden kann, dass die enorm grosse Molekel demnach sehr wohl eine noch nicht definirte active Substanz beigemischt enthalten oder mit derselben jene äther- oder anhydrid-artigen Ringcomplexe eingehen kann, so erscheint uns die Activität, bezw. die hohe specifische Drehung als Folge der Beimengung geringer Mengen activer Stoffe durchaus nicht unerklärlich oder unwahrscheinlich.

Zum Schluss möchte ich noch Hrn. Danilewsky für seine werthvolle Hilfe bei der Fractionirung des Tannins meinen herzlichen Dank übermitteln.

Riga, Polytechnicum, 9/21. December 1897.

<sup>1)</sup> Journ. russ. physik.-chem. Ges. 1891, 8.

<sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 20, 569.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2889 ff.

**556. O. Manasse und E. Samuel: Reactionen des Campherchinons.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Die folgenden Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, durch das Studium von Umwandlungsproducten des Campherchinons einige Beiträge zur weiteren Aufklärung der Campherfrage zu gewinnen.

Seine nahe Beziehung zu dem Campher und der Camphersäure sowie der Vorzug, einen leicht sprengbaren Ring zu besitzen, machen das Campherchinon sehr wohl zu einem geeigneten Material, um durch chemische Eingriffe neue und für die Campherfrage vielleicht wichtige Gesichtspunkte zu liefern.

Bisher haben wir die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von Brom auf Campherchinon untersucht. Mit der Aufklärung der erhaltenen Umwandlungsproducte sind wir beschäftigt und theilen heute die vorläufigen Resultate der Untersuchung mit.

**Verhalten des Campherchinons gegen concentrirte Schwefelsäure.**

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon bei niederer Temperatur entsteht eine schön krystallisirende Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_3$ , deren Eigenschaften von denen der bisher beschriebenen Säuren dieser Formel<sup>1)</sup> verschieden sind.

Man erhält die neue Verbindung am besten, indem man 10 g feingepulvertes Campherchinon allmählich — etwa in einer halben Stunde — unter Eiskühlung im Rührwerk in 150 g reiner concentrirter Schwefelsäure einträgt; das Chinon löst sich dabei rasch unter Entfärbung auf. Nach Beendigung der Operation lässt man noch kurze Zeit stehen und giesst die etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit auf Eis. Ein Theil der Verbindung scheidet sich sofort als klebrige Masse ab, die nach einiger Zeit fest wird; aus der Mutterlauge krystallisiren beim Stehenlassen und durch Aussalzen mit schwefelsaurem Ammon weitere Mengen aus. Die Gesamtausbeute an Rohsäure pflögte die Menge des angewandten Chinons annähernd zu erreichen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3347; 28, 2175; 29, 23, 326, 2785. Ann. 263, 152; 272, 99; 275, 145. Ann. chim. phys. 14 (5), 74. Compt rend. 121, 256.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich: bei 60° löst sie sich in der zwanzigfachen Menge Wasser auf und erstarrt beim Abkühlen sofort zu einem Brei feiner Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 67—68° schmelzen. Das Krystallwasser ist verhältnissmässig locker gebunden: schon beim Stehen an der Luft verwittern die Krystalle theilweise, bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure oder durch kurzes Erhitzen bei 50° geben sie das Krystallwasser vollständig ab. Andererseits zieht die trockne Säure, die bei 97—98° schmilzt, mit grosser Begierde Wasser an. Es genügt, dieselbe mit etwas Wasser zu übergiessen, um den momentanen Uebergang in die wasserhaltige Säure zu bewirken und das trockne Pulver in einen dicken Brei feiner Nadeln zu verwandeln; beim Stehen an der Luft geht die trockne Säure bald in ein Gemisch der wasserhaltigen und wasserfreien Verbindung über.

Ausser Wasser eignet sich zum Umkrystallisiren am besten Ligroin, das die wasserhaltige Säure ziemlich schwer löst und dabei in die wasserfreie verwandelt; die Säure scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln von mehreren Centimetern Länge aus, die bei 97—98° schmelzen. In Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol ist die Verbindung sowohl in der wasserhaltigen wie in der wasserfreien Form leicht löslich. Die Säure ist einbasisch und zeigt ausserdem den Charakter eines Aldehyds oder Ketons: beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd tritt sogleich Spiegelbildung ein, ihre verdünnte Spritlösung färbt fuchsinschweiflige Säure rothviolett, sie liefert mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid unter Wassertritt die entsprechenden Derivate.

Gegen Permanganat ist die Verbindung merkwürdigerweise ziemlich beständig, während sie durch Brom und Natronlauge verhältnissmässig rasch unter Kohlensäureabspaltung oxydirt zu werden scheint. Durch Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure auf kochendem Wasserbade wird sie kaum verändert: neben einer ganz geringen Menge schmierigen Rückstandes lässt sich fast die Gesamtmenge vom Schmp. 67° zurückgewinnen. Die Säure scheint demnach nicht einen der Pinonsäure<sup>1)</sup> ähnlichen, leicht sprengbaren Ring zu enthalten.

Auf eine Besprechung der möglichen Constitution des Körpers möchten wir verzichten, bis die nähere Untersuchung uns genügende Mittel dazu an die Hand gegeben hat. Obwohl die Säure ihrer Zusammensetzung nach aus dem Campherchinon einfach durch Aufnahme eines Moleküls Wasser unter gleichzeitiger Ringsprengung entstanden sein kann, ist es doch in Anbetracht der Wirkungsweise der concen-

<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte 29, 326.

trirten Schwefelsäure nicht ausgeschlossen, dass ihrer Bildung tiefgreifende Umlagerungen vorausgehen.

Vielleicht wirft die Untersuchung einer zweiten Säure, welche unter gewissen Bedingungen als Nebenproduct bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon auftritt, einiges Licht auf den Verlauf der Reaction. Diese zweite Säure bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 113°, entfärbt Permanganat augenblicklich und scheint ziemlich zersetzlich zu sein. Sie ist etwa doppelt so schwer löslich in Wasser wie die Säure  $C_{10}H_{16}O_3$  und lässt sich mit Hilfe dieser Eigenschaft leicht von derselben trennen.

Analyse der wasserhaltigen Säure (Schmp. 67—68°).

$C_{10}H_{16}O_3 \cdot H_2O$ . Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 59.25, » 9.03.

Analyse der wasserfreien Säure (aus Ligroin Schmp. 97—98°).

$C_{10}H_{16}O_3$ . Ber. C 65.19, H 8.70.

Gef. » 65.04, 65.25, » 8.92, 9.00.

Durch Trocknen entwässerte Säure (Schmp. 97—98°).

Gef. C 65.12, H 8.86.

Wasserbestimmung (bei 50°).

Ber. 8.91  $H_2O$ . Gef. 8.87  $H_2O$ .

Silbersalz (aus kochendem Wasser farblose Nadeln).

$C_{10}H_{16}O_3Ag$ . Ber. Ag 37.11. Gef. Ag 37.03.

Titration.

1. 0.1415 g verbrauchten 7.4 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. NaOH } Ber.

2. 0.1415 g » 7.4 »  $\frac{1}{10}$  » » } 7.48 ccm

Molekulargewicht. Ber. 184. Gef. 194.

Oxim,  $C_{10}H_{17}O_3N$ .

Entsteht sowohl in alkalischer wie essigsaurer Lösung, am besten bei Anwendung eines Ueberschusses von Hydroxylamin. Ist eine Oximsäure, die sich in Alkalien und Mineralsäuren leicht löst. Ziemlich schwer in Wasser, in Alkohol sehr leicht, in Benzol etwas weniger und in Ligroin schwer löslich. Beim Abkühlen erstarrt die Ligroinlösung oder die mit Ligroin versetzte Benzollösung zu einer farblosen Gallerte. Aus Chloroform schimmernde Blättchen vom Schmp. 163—164°.

$C_{10}H_{17}O_3N$ . Ber. C 60.30, H 8.54, N 7.04.

Gef. » 60.28, » 8.70, » 7.17.

Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{22}N_2O_2$ .

Scheidet sich nach mehrstündigem Stehen der essigsaurer Lösung beider Componenten in quantitativer Menge krystallinisch ab. Reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Soda und fällt beim Ansäuern mit

Essigsäure wieder aus. Aus Spritlösung mit Wasser ausgespritzt, feine Kryställchen vom Schmp. 123—124°.

$C_{16}H_{22}N_2O_2$ . Ber. C 70.07, H 8.03, N 10.22.  
Gef. » 69.98, » 8.17, » 10.37.

#### Semicarbazon, $C_{11}H_{19}N_3O_2$ .

Scheidet sich als dicker krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die essigsäure Lösung der Säure mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und essigsäuren Natrons in wässriger Lösung versetzt.

Schwer löslich in Alkohol. Aus Alkohol umkrystallisirt, weisses feinkrystallinisches Pulver, das bei 217—218° schmilzt.

Das Semicarbazon löst sich leicht in Soda und röthet in alkoholischer Lösung Lakmus.

$C_{11}H_{19}N_3O_2$ . Ber. C 54.77, H 7.83, N 17.43.  
Gef. » 54.62, » 8.09, » 17.61.

#### Verhalten des Campherchinons gegen Brom.

In einer Arbeit über Oxycampher wurde von dem Einen von uns bereits eines krystallisirenden Bromcampherchinons Erwähnung gethan <sup>1)</sup>.

Diese schön krystallisirende Verbindung, welche entsteht, wenn man Campherchinon in Bromdampf stehen lässt, hat sich nun nicht als ein einfaches Halogenderivat des Campherchinons erwiesen, sondern als ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}Br_3O_2$ .

Die Verbindung lässt sich leicht rein erhalten, wenn man das dem Reactionsproducte anhaftende Brom nebst dem Bromwasserstoff im Vacuum über Aetzkali entfernt und die gepulverte Masse mit Spirit verreibt. Es entsteht auf diese Weise ein weisses Pulver, das sich aus Spirit oder Benzol gut umkrystallisiren lässt. Aus Benzol besonders scheiden sich hübsche glänzende Prismen ab, die bei 197—198° schmelzen.

Der Körper ist in alkoholischer Lösung permanganatbeständig. Er geht langsam beim Kochen mit Alkalien in Lösung, unter Bromwasserstoffabspaltung und Bildung einer ungesättigten Säure.

Die nähere Untersuchung muss zeigen, ob in der Verbindung, die durch Bromirung und gleichzeitige Ringsprengung des Campherchinons entstanden ist, ein Tribromcamphersäureanhydrid vorliegt oder nicht.

$C_{10}H_{11}Br_3O_2$ . Ber. C 28.63, H 2.62, Br 57.80.  
Gef. » 28.53, 28.99, » 2.72, 2.81, » 57.39, 57.41.

Lässt man die Bromirung des Campherchinons nicht in Bromdampf vor sich gehen, sondern fügt zu dem trockenen Chinon solange

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30. 670.

tropfenweise Brom, bis keine Reaction mehr erfolgt, und erwärmt alsdann zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf kochendem Wasserbad, so entsteht ein zweites Bromderivat, das 1 Atom Brom weniger enthält. Diese zweite Verbindung besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}Br_2O_2$  und ist von dem Kipping'schen  $\pi$ -Dibromcamphersäureanhydrid<sup>1)</sup> (Schmp.  $210^\circ$ ) verschieden.

Permanganat sowohl wie Alkali gegenüber verhält sie sich wie der 3 Bromatome enthaltende Körper, mit dem Unterschiede allerdings, dass die Lösung in verdünntem Alkali unter Bromwasserstoffabspaltung fast augenblicklich erfolgt.

Durch Verreiben des vom Bromwasserstoff befreiten Bromproductes mit Sprit bleibt dasselbe als weisses Pulver zurück, das, aus Sprit umkrystallisirt, lange, glänzende, bei  $137 - 138^\circ$  schmelzende Nadeln bildet.

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$ . Ber. C 35.29, H 3.60, Br 47.06.  
Gef. » 35.24, 35.11, » 3.70, 3.67, » 46.86, 47.07.

### 557. Oscar Piloty: Ueber eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit<sup>2)</sup> habe ich in Gemeinschaft mit O. Ruff Versuche veröffentlicht, die von dem Nitroisobutylglycerin,  $(CH_2.OH)_3C.NO_2$ , ausgingen. Diese Substanz war früher von L. Henry<sup>3)</sup> durch Synthese aus Formaldehyd und Nitromethan erhalten worden. Jener Nitrokörper wurde in die entsprechende Hydroxylaminverbindung  $(CH_2.OH)_3C.NH.OH$  übergeführt und durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelte sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatoms als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons  $(CH_2.OH)_2C:N.OH$ . Es gelang mir nun, aus diesem Oxim das reine krystallisirte Dioxyacetou selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wässriger Lösung nach folgender Gleichung ein:

$$2 (CH_2.OH)_2C:N.OH + 2 Br_2 + H_2O = 2 (CH_2.OH)_2CO + N_2O + 4 HBr.$$

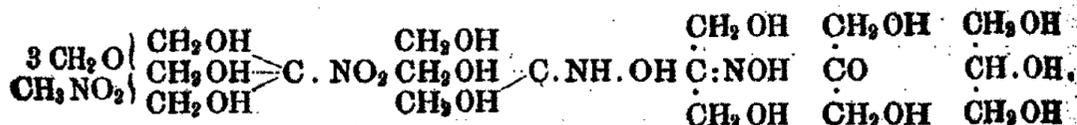
<sup>1)</sup> Kipping, Chem. News 72, 315. C. B. 1896, I, 308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1656.

<sup>3)</sup> L. Henry, Bull. acad. belg. [3] XXX, no. 7, 25. Es ist mir eine Freude, in Bezug auf die Bemerkung Hrn. Henry's in diesen Berichten (30, 2206) mittheilen zu können, dass ich mich mit dem Entdecker der hochinteressanten Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Nitrokohlenwasserstoffen in befriedigender Weise brieflich auseinander setzen konnte.

Die Reaction verläuft quantitativ im Sinne dieser Gleichung, und man erhält unter diesen Umständen schliesslich das Dioxyaceton als einen Syrup, welcher verhältnissmässig leicht vollständig krystallisirt.

Das Keton kann durch Reduction mit Natriumamalgam glatt in Glycerin übergeführt werden, und es ist mit diesem Schritt eine neue totale Synthese jenes für den Haushalt der Natur so ausserordentlich wichtigen Körpers vollendet. Die einzelnen Phasen dieser Synthese erlaube ich mir in Formelbildern aneinander zu reihen:



Die einzige bisher bekannte Totalsynthese des Glycerins ist auf einem anderen Wege in den Jahren 1872 und 1873 Friedel und Sylva<sup>1)</sup> gelungen. Diese Forscher gingen von dem aus der Essigsäure gewinnbaren Aceton aus und die Synthese führte wie bekannt über den Isopropylalkohol, das Propylen und Trichlorpropan zum Glycerin selbst.

Ist durch diese Friedel-Sylva'sche Synthese auch die Brücke schon geschlagen worden für den totalen Aufbau aller vom Glycerin sich ableitenden Stoffe, so gewinnt die neue Reactionsfolge doch eine specielle Bedeutung dadurch, dass sie, ausgehend vom Formaldehyd, sich vielleicht dem natürlichen Bildungsprocesse der Zuckerarten nähert und eine neue Synthese der einfachsten Ketose, eines Bausteines von fundamentaler Bedeutung für diese Körperklasse in sich schliesst.

Das Dioxyaceton ist diejenige Triose, welche beim Aufbau der Fructose die Ketogruppe in das neue Molekül mitbringt und dieser Verbindung den Charakter eines Zuckers verleiht. Es ist deshalb diese Substanz von nicht geringem Interesse, und schon längere Zeit liegen die Versuche, dieselbe zu gewinnen, zurück.

van Deen<sup>2)</sup> muss als derjenige Forscher betrachtet werden, welcher zuerst eine höchst wahrscheinlich Dioxyaceton enthaltende Substanz beobachtete. Später wurde von Grimaux<sup>3)</sup> durch Oxydation von Glycerin mit Platinmohr und Sauerstoff ein zuckerähnlicher Syrup gefunden, welcher gärfähig war und neben der gärfähigen Substanz wahrscheinlich Dioxyaceton enthielt. Gleichzeitig mit Grimaux gelang es E. Fischer und Tafel<sup>4)</sup>, durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure und mit Brom Producte zu erzielen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 74, 805, (1872) und 76 1594, (1873).

<sup>2)</sup> Vergl. die Darstellung E. Fischer's diese Berichte 27, 3197.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 104, 1276; vergl. diese Berichte 20, 3384.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 1088, 3384 und 21, 2634.

welche alle Eigenschaften der Zuckerarten besaßen und gleichzeitig waren es die letzteren Forscher, welche den Beweis erbrachten, dass in allen jenen Fällen, neben etwas Glycerinaldehyd, das Dioxyaceton gebildet worden war. Fischer und Tafel nannten den Syrup, welchen sie aus dem Einwirkungsproduct von Bromdampf auf Bleiglycerat isoliren konnten, Glycerose. Dieses Product enthielt nur geringe Mengen Glycerinaldehyd, lieferte dagegen reichliche Mengen Glycerosazon und durch Anlagerung von Blausäure nicht unerhebliche Quantitäten von Trioxyisobuttersäure. Die genannten Forscher zogen daraus den Schluss, dass der grösste Theil der in der »Glycerose« enthaltenen reducirenden Substanz aus Dioxyaceton bestände. Nach meinen Erfahrungen, die ich rechnerisch verfolgen konnte, nachdem ich das reine Dioxyaceton in krystallisirtem Zustande erhalten hatte, enthält die Glycerose etwa 58 pCt. Dioxyaceton neben anderen, noch unbekanntem Producten, wie folgende Thatsachen beweisen.

Man erhält nämlich aus 1000 g Bleiglycerat ca. 90 g Glycerose-syrup. Diese Quantität liefert etwa 50 g Dioxyacetoxim. Wenn man nun annimmt, dass man aus dem Oximsyrup nur etwa  $\frac{4}{5}$  der wirklich vorhandenen Menge krystallisirt erhält, so kann man die vorhandene Menge auf 55 g schätzen. Dies entspricht einer in 90 g Glycerose enthaltenen Menge von 47 g, d. i. 52 pCt. Dioxyaceton. Diese annähernde Schätzung wird bestätigt durch die Bestimmung des Reductionsvermögens. Die gleichen Gewichtsmengen Dioxyaceton und Traubenzucker reduciren Fehling'sche Lösung unter den gleichen Umständen fast gleich stark. 90 g Glycerosesyrup reduciren diese Oxydationsflüssigkeit im Mittel so stark, als ob sie 53 g Traubenzucker oder als ob sie 53 g Dioxyaceton enthielten. Wenn man das gesammte Reductionsvermögen auf die Rechnung des Dioxyacetons setzt, so enthält also der Glycerosesyrup 58 pCt. Dioxyaceton. Dieser Umstand erklärt es auch, warum es mir nicht gelungen ist, durch Eintragen von Krystallen des Dioxyacetons aus der Glycerose direct diese Ketose durch Krystallisation zu gewinnen.

G. Kalischer<sup>1)</sup> beschreibt das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Diamidoaceton als eine braune, sehr hygroskopische Masse. Er hat aus diesem Product Glycerosazon vom Schmp. 131° erhalten, woraus er schliesst, dass jene Masse Dioxyaceton sei. Ich habe diese Versuche nicht wiederholt, und da Hr. Kalischer keine Angaben über die Reduktionskraft des Productes gegenüber Fehling'scher Lösung und über die Ausbeute an Glycerosazon machte, so fehlt ein Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Grades von Reinheit jener braunen Masse oder des Gehaltes derselben an Dioxyaceton.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1519.

Die Methode, deren ich mich bediente, um aus dem Dioxyacetoxim das Dioxyaceton selbst zu isoliren, scheint, wie ich mich durch qualitative Versuche überzeugt habe, allgemeiner anwendbar zu sein, und sie bietet vielleicht die Mittel, um dort, wo es bisher noch nicht gelungen ist, die Zuckerarten im krystallisirten Zustand zu erhalten.

Bei anderen Oximen verläuft diese Reaction nicht in demselben Sinne wie beim Dioxyacetoxim. Man erhält hier blaue Verbindungen, die eine Nitrosogruppe zu enthalten scheinen, und scharf riechende, farblose, flüchtige Oele, welche möglicherweise als Analoga zu den von Möhlau gefundenen Unterchlorigsäureestern von Oximen zu betrachten sind. Ich hoffe, über diese Versuche in kurzer Zeit Näheres berichten zu können.

#### Dioxyaceton.

10 g Dioxyacetoxim werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und in die Lösung 15 g Brom so schnell eingetragen, dass die Temperatur sich bis höchstens 40° steigert. Die Flüssigkeit nimmt bei der ersten Portion Brom eine schwache blaugrüne Färbung an, die jedoch sehr bald verschwindet. Das Brom wird beim Umschütteln sehr rasch aufgenommen unter bedeutender Wärmebildung und heftiger Gasentwicklung. Dieses Gas unterhält, von den mitgerissenen Dämpfen befreit, lebhaft die Verbrennung und ist demnach Stickoxydul. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die farblose Lösung 4 Minuten auf dem Wasserbade auf 40° erhalten; es ist dann der von der Flüssigkeit ausgehende scharfe Geruch fast vollständig verschwunden. Hierauf wird abgekühlt und die entstandene Bromwasserstoffsäure durch in Wasser aufgeschlämmtes Bleicarbonat weggenommen. Das Filtrat von den Bleisalzen wird schnell mit wenig Silberoxyd geschüttelt, bis eine Probe keine Reaction mehr auf Bromwasserstoff ergibt, schnell filtrirt und das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das klare und völlig farblose Filtrat wird sofort im Vacuum bei 30° (Badtemperatur) vollständig eingedampft. Es hinterbleibt ein ganz farbloser, wasserklarer Syrup, der in 30 ccm absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Die alkoholische Lösung wird mit 90 ccm Aether in kleinen Portionen versetzt. Es fallen weisse amorphe Flocken aus, die sich zu einem Syrup verdichten. Der Letztere wird nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge Aether gefällt. Es fallen nur noch wenige Tropfen eines immer noch Fehling'sche Lösung reducirenden Syrups aus. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden bei Zimmer-temperatur im Vacuum eingedampft, wobei ein farbloser Syrup hinterbleibt, der im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden vollständig zu einer weissen harten Krystallmasse von reinem Dioxy-

acetone erstarrt. Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie; mithin verläuft die Zersetzung des Oxims mit Brom quantitativ in dem durch die oben angegebene Gleichung ausgedrückten Sinne. Einen kleinen Verlust, der durch Polymerisation des Dioxyacetons verursacht wird, kann man kaum vermeiden. Dieser Verlust steigert sich mit der Steigerung der verarbeiteten Quantitäten d. h. der zum Eindampfen der wässrigen Lösung erforderlichen Zeit.

Das Dioxyacetone schmeckt süß und bewirkt auf der Zunge ein Gefühl starker Kühlung. Es löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in heissem Acetone, sehr schwer in warmem Aether und gar nicht in Ligroin. Aus viel siedendem Acetone kann das Dioxyacetone umkrystallisirt werden. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es beim langsamen Erkalten in prismatischen, flachen Tafeln mit häufig sehr steilen Pyramidenflächen, die sich oft zu compacten Aggregaten oder Spiessen von beträchtlicher Länge zusammenlegen und anscheinend dem monoklinen System angehören.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, schmilzt das Keton zwischen 68 und 75°. Dieser unscharfe Schmelzpunkt ist nicht durch Verunreinigungen der Substanz zu erklären; vielmehr glaube ich dieses Verhalten auf Polymerisations-Erscheinungen, welche schon bei dieser Temperatur stattfinden, zurückführen zu müssen; denn ich konnte selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt erzielen; derselbe wird immer unschärfer und die obere Grenze rückt immer mehr in die Höhe. Auf das Verhalten des Dioxyacetons beim Erhitzen werde ich übrigens weiter unten noch näher eingehen.

Die Analyse bestätigt die Reinheit der Substanz.

$C_3H_4O_2$ . Ber. C 40.00, H 6.66.  
Gef. » 39.96, 39.78, » 6.83, 6.53.

Mit Phenylhydrazin und Essigsäure erhält man aus der wässrigen Lösung ein Osazon, das bei 132° schmilzt und aus Benzol in länglichen, prismatischen, concentrisch gruppirten Blättchen krystallisirt, das somit mit dem von E. Fischer und Tafel aus Glycerose und von mir und O. Ruff aus dem Oxim erhaltenen Osazon identisch ist. Die Substanz enthielt 20.95 pCt. N, für Glycerosazon berechnet sich 20.9 pCt.

Fehling'sche Lösung wird von Dioxyacetone schon in der Kälte stark reducirt. In der Hitze reducirt der Zucker in 1-procentiger Lösung Fehling's Flüssigkeit ungefähr ebenso stark wie die gleiche Gewichtsmenge Traubenzucker unter denselben Umständen.

Von einer nach Soxhlet bereiteten Fehling'schen Lösung indicirt ein bei der Titration einer 1-procentigen Traubenzucker-Lösung verbrauchter Cubikcentimeter 4.75 mg Traubenzucker. Von Dioxy-

aceton, in ebenfalls 1-procentiger Lösung, verbrauchten 4.821 mg 1 ccm Fehling'sche Lösung. Demnach reducirt 1 g Traubenzucker so stark wie 1.015 g Dioxyaceton. Die Wägung der abgeschiedenen Mengen Kupferoxyd ergab dass 1 g Traubenzucker 1.5046 g Kupferoxyd, 1 g Dioxyaceton dagegen 1.7114g Kupferoxyd abgeschieden hatten. Daraus berechnet sich, dass 1 g Traubenzucker so stark reducirt, wie 0.88 g Dioxyaceton. Nimmt man das Mittel aus beiden Bestimmungen, die beide nicht ganz genau sein konnten, wegen Mangels an der für ganz genaue Bestimmungen nöthigen Menge Materials, so ergibt sich endgültig, dass 1 g Traubenzucker so stark reducirt, wie etwa 0.947 g Dioxyaceton. Man kann demnach sagen, beide Zucker reduciren Fehling'sche Lösung unter den gleichen Umständen annähernd gleich stark.

Von Bierhefe wird Dioxyaceton nicht vergohren. Nach 12-stündigem Stehen mit Hefe bei 30° hatte sich noch keine Kohlensäure entwickelt, während ein Controllversuch mit Traubenzucker in lebhaftes Gährung gerathen war. Nach 36 Stunden war zwar etwas Kohlensäure gebildet worden, aber die Lösung reducirte Fehling's Flüssigkeit in der Kälte noch stark.

Lässt man den Dioxyacetonsyrup längere Zeit stehen, ohne ihn durch Eintragung eines Krystalles oder Reiben mit dem Glasstab zum Krystallisiren anzuregen, so trübt er sich unter Ausscheidung von weissen Krystallen, die nicht Dioxyaceton sind; dieselbe Verbindung wurde erhalten, wenn man die Ketose aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren suchte. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt zwar anfangs wieder Dioxyaceton heraus; jedoch verschwinden die Krystalle bald wieder, und es hinterbleibt beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure ein Syrup, der nach längerer Zeit jene Krystalle ausscheidet. Die neue Verbindung kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden; sie erscheint aus diesem Lösungsmittel in kleinen Stäbchen, die sich zu unregelmässigen Aggregaten zusammenlegen und unscharf gegen 155° schmelzen, nachdem sie schon weit früher zu sintern begonnen haben, die süss schmecken und Fehling'sche Lösung in der Hitze reduciren.

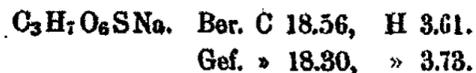
Dampft man die Lösung des Dioxyacetons im Vacuum bei 65—70° ein, so hinterbleibt eine weisse feste Masse, welche das Aussehen von roher Stärke hat. Die Substanz löst sich nur sehr langsam in kochendem Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol. Von verdünnten Säuren wird sie in der Wärme zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst und die alkalisch gemachte Lösung reducirt alkalisches Kupferoxyd dann schon in der Kälte.

Die beiden eben genannten Verbindungen sind Polymerisationsproducte oder Anhydride des Dioxyacetons, welche sich schon bei relativ niederen Temperaturen bilden. Ich habe dieselben hier er-

wähnt, weil sie zur Charakteristik des Dioxyacetons beitragen. Beide Substanzen sind wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht; ich hoffe aber in kurzer Zeit Näheres darüber mittheilen zu können.

Hat sich das Dioxyaceton durch die soeben beschriebenen Eigenschaften als den Zuckerarten mit 6 Kohlenstoffatomen nahe verwandt erwiesen, ebenso wie etwa die Pentosen, so charakterisirt die Einwirkung von Natriumbisulfit diesen Körper als ein echtes Derivat des Acetons. Das Keton liefert mit dem genannten Salz eine additionelle wohlcharakterisirte Verbindung.

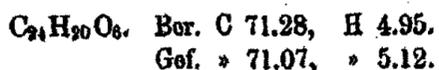
**Bisulfit-Verbindung des Dioxyacetons.** 1 Theil Dioxyaceton wurde in 2 Theilen Wasser aufgelöst und dazu 1.15 Theile Natriumbisulfit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Das Gemisch wurde nach und nach mit 6 Theilen absolutem Alkohol versetzt; es fällt ein farbloser Syrup aus, der beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald krystallinisch erstarrt. Aus einer kochenden Mischung von 1 Theil Wasser und 3 Theilen absolutem Alkohol krystallisirt das Salz in feinen, sternförmig gruppirten Nadelchen. Nach 2-maligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Mit Säuren gekocht entwickelt die Verbindung schweflige Säure. Die Analyse ergab:



**Reduction des Dioxyacetons zu Glycerin.** 5 g Dioxyaceton wurden mit 21 g krystallisirtem käuflichem Aluminiumsulfat in 150 ccm Wasser gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung wurden allmählich, anfangs sehr langsam, später etwas rascher, 170 g 2½-proc. Natriumamalgam eingetragen. Zu Anfang entwich etwas Wasserstoff, später aber wurde derselbe vollständig absorbirt. Nachdem diese Quantität Natriumamalgam verbraucht war, reducirte die Lösung Fehling's Flüssigkeit kaum mehr. Die neutrale Flüssigkeit wurde durch Filtration und Auspressen von Aluminiumhydroxyd getrennt und auf dem Wasserbad eingedampft, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat erfolgte und dann in absoluten Alkohol gegossen. Die vom Natriumsalz filtrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen einen schwach braun gefärbten Syrup von stark süßem Geschmack. Dieser Syrup ist Glycerin. Mit  $\text{KHSO}_3$  erhitzt liefert er reichliche Mengen Acrolein.

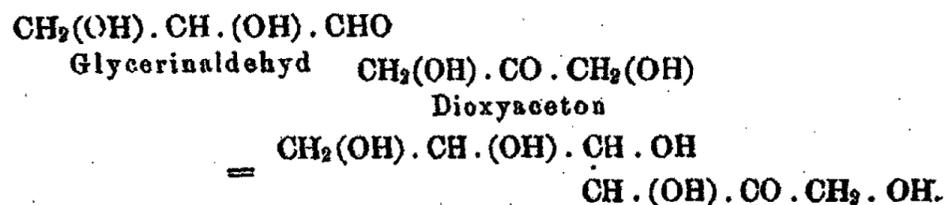
Zur ferneren Identificirung wurde der Syrup nach der Schotten-Baumann'schen Reaction durch Schütteln mit überschüssiger Natronlauge und der 6-fachen Menge Benzoylchlorid in das Tribenzol des Glycerins übergeführt. Dasselbe krystallisirte aus Ligroin in langen Nadeln, welche den für diese Verbindung charakteristischen Schmelz-

punkt 76° hatten. Die Analyse bestätigte endlich ebenfalls die Identität.



Es ist nicht zweifelhaft, dass die hypothetische Behandlung die Lösung der physiologischen Fragen nur wenig fördert, dass es vielmehr lediglich die Thatsachen sind, welche diese Aufgabe erfüllen. Wenn ich trotzdem hier den Boden der Hypothese betrete, so geschieht dies in dem Glauben, eine experimentell gefundene Thatsache in eine nicht unwahrscheinliche Beziehung zu einem physiologischen Vorgang bringen zu können.

Wenn man den Formaldehyd als das erste Assimilationsproduct der Kohlensäure in den Pflanzen betrachtet, und annimmt, dass durch Condensation daraus die Zuckerarten gebildet werden, wie dies seit der von v. Baeyer ausgesprochenen Hypothese von vielen Pflanzenphysiologen und Chemikern geschieht, so kann man, um das Auftreten von Fructose neben Glucose in einfacher Weise zu erklären, weiter annehmen, dass die Condensation des Formaldehyds zunächst bei den beiden Triosen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton Halt macht und dass durch Condensation von Glycerinaldehyd einerseits und Dioxyaceton andererseits die Fructose erzeugt wird, wie es das folgende Bild veranschaulicht:



Dem Hinweis E. Fischer's<sup>1)</sup> darauf, dass es vielleicht zur Aufklärung des Assimilationsprocesses beitragen könnte, in den grünen Pflanzentheilen nach Glycerose zu suchen, scheint mir eben dieselbe Annahme zu Grunde zu liegen, und diese letztere ist zur Erklärung der Fructosebildung auch in das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson übergegangen.

Stimmt man diesen Voraussetzungen bei, so würden für die Bildung der beiden Triosen zwei verschiedene Arten von Condensation des Formaldehyds anzunehmen sein. Die eine würde über den Glycolaldehyd zum Glycerinaldehyd führen, bei der anderen würden gleichzeitig 2 Moleküle Formaldehyd mit einem dritten reagiren und zur Entstehung des Dioxyacetons Veranlassung geben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2138.

Es ist bisher nicht gelungen, die Condensation des Formaldehyds so zu leiten, dass dieselbe bei einem Zucker mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen stehen geblieben wäre. Die soeben beschriebene Synthese des Dioxyacetons ist aber eine solche Condensation des Formaldehyds, welche zu einem Zwischengliede mit 3 Kohlenstoffatomen führen musste. Dies ist freilich auf eine Weise geschehen, welche in der Pflanze sicher nicht stattfindet, und es wäre ein schwerer Irrthum, zu glauben, durch dieses Ergebniss seien die oben gemachten Annahmen wesentlich besser fundirt als bisher. Lediglich die eine Thatsache ist neu gewonnen, dass man experimentell die Condensation des Formaldehyds zu einem Zucker mit 3 Kohlenstoffatomen, der möglicherweise auch in der Pflanze zum Aufbau der Fructose dient, führen konnte.

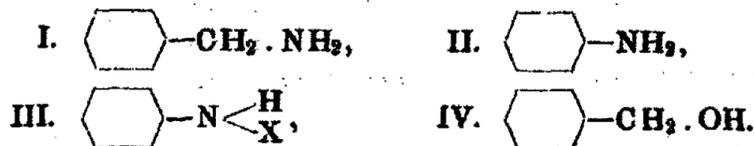
Sollte es aber gelingen, und dazu scheinen jene Versuche einzuladen, auf eine Weise die Condensation des Formaldehyds zu Dioxyaceton zu bewerkstelligen, die der Arbeitsweise der Pflanze verwandter wäre, als diejenige mit Nitromethan, so könnte darin allerdings ein Argument erblickt werden, welches die oben gemachten Annahmen wahrscheinlicher machen würde; denn auch in dem Umstand, dass in der Natur vorwiegend Zuckerarten mit einem Multiplum von 3 Kohlenstoffatomen producirt werden, könnte man eine Stütze der Annahme erblicken, dass der Bildung der natürlichen Zuckerarten diejenige des Glyceraldehyds und Dioxyacetons vorausgehe.

558. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.  
XXIV <sup>1)</sup>. Das Benzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des Benzylamins (I) mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern sollten Material liefern zum Vergleich mit den in den früheren Abhandlungen aufgeführten, primären, phenylirten Basen (II), mit den später zu beschreibenden secundären Basen (III) und dem gleichfalls studirten und mit den Phenolen verglichenen Benzylalkohol (IV).



<sup>1)</sup> XXIII. Abhandlung: Diese Berichte 30, 2926.

Auf den sehr charakteristischen Unterschied zwischen IV und I werde ich später zu sprechen kommen. Hier sei nur betont, dass bei I die Verkettung normal, bei IV dagegen abnormal verläuft. Es kommt, wie wohl vorauszusehen war, bei den heterocatenen Systemen<sup>1)</sup> nicht wie bei den homokatenen Systemen hauptsächlich auf die Zahl der Kettenglieder und ihre Verzweigungen, sondern auch auf die Art des fremden Gliedes an. Welche Winkelverhältnisse der Stickstoff, welche der Sauerstoff bedingt, kann mit Zugrundelegung meiner Collisionshypothese mit der Zeit durch Zusammentragen genügenden Materials wohl ermittelt werden. Hierauf werde ich nach Abschluss meiner Studien über die Phenole und Aether noch zu sprechen kommen.

1. 5.35 g Benzylamin; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester wurden 4 Stunden auf 100° erhitzt. Die Salzabscheidung begann nach 5 Minuten. Das lediglich durch Aether gefällte Bromhydrat ist nicht rein, seine Menge meist zu gross, sein Bromgehalt zu niedrig: 4.8 g mit 41.35 pCt. Brom; 4.74 g mit 40.03 pCt. Brom; 4.65 g mit 40.29 pCt. Brom. Wendet man aber statt Aether Chloroform an, so wird gute Uebereinstimmung erzielt: 4.6 g Bromhydrat mit 42.65 pCt. Brom; 4.55 g Salz mit 42.67 pCt. Brom. Berechnet sind für das reine, bei 206° schmelzende, bei 296° dissociirende Benzylaminbromhydrat 42.55 pCt. Brom. Die der Gleichung:

$$2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + \text{Br} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_3\text{Br}$$

entsprechende Menge Salz hätte für obige Ingredienzmengen 4.7 g betragen müssen.

Procente der Umsetzung: 97.87.

Aus dem Filtrat fällt Chlorwasserstoffgas 5.08 g eines Salzes, welches der Hauptmenge nach das Chlorhydrat des Verkettungsproductes darstellt (Chlor: gef. 14.3 pCt., ber. 15.46 pCt.). Das Salz schmolz bei 140° und dissociirte bei 162°.

2. 42.8 g Base; 36.2 g Brompropionester, 4 Stunden auf 120° erhitzt, gaben als Verkettungsproduct nach dem Abdestilliren des Aethers 42.65 g (Theorie 41.4 g). Die Destillation bei 7 mm zeigte normale Ausbeute:

-100° : 0.42 g	140—150° : 1.9 g	
100—110° : 0.35 »	150—160° : 29.64 » (Sdp. 152°)	
110—120° : 0.26 »	160—170° : 1.0 »	} festwerdend
120—130° : 0.25 »	170—200° : 0.75 »	
130—140° : 0.3 »	Rückstand : 1.93 »	

<sup>1)</sup> Nach Analogie der Bezeichnungen »homocyclisch« und »heterocyclisch« möchte ich die Ausdrücke »homo«- bzw. »heterokatenisch« für Systeme vorschlagen, welche offene Ketten darstellen.

An der Luft (753 mm) siedet der

Benzylaminopropionsäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,

zwischen 265—275°. Er stellt ein farbloses Oel dar von schwach ammoniakalischem Geruch.

Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76 pCt.

Gef. » 69.61, » 8.55, » 6.76 »

3. 21.4 g Base; 18.1 g Brompropionester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 18.7 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) mit 42.12 pCt. Brom (ber. 42.55 g).

Procente der Umsetzung: 99.46.

4. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 17.8 g (17.75 g) Bromhydrat (Theorie 18.8 g) vom Schmp. 210° mit 42.65 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 94.41.

Das Verkettungsproduct war in der unter 765 mm Druck zwischen 275—285° übergegangenen Fraction enthalten und stellte ein farbloses Oel dar.

Benzylaminobuttersäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ .

Ber. C 70.58, H 8.59, gef. C 70.94, H 8.69 pCt.

5. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten 16.93 g Bromhydrat, Schmp. 215° mit 42.19 pCt. Brom (vergl. sub 4).

Procente der Umsetzung: 90.05.

Das Verkettungsproduct vertheilte sich bei 782 mm auf die Fractionen 270—280° (I) und 280—290° (II) und scheint demnach ein Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -

Benzylaminoisobuttersäureäthylesters,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$   
 und  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,

zu sein.

Ber. N 6.33, gef. 6.73, 6.25 pCt.

6. 21.4 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 4 und 5. Erhalten: 16.5 g Bromhydrat, Schmp. 220—221°, Bromgehalt: 42.51 pCt.

Procente der Umsetzung: 87.76.

Bei der Rectification des Verkettungsproductes ergab sich der

Benzylaminoisovaleriansäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,

als farbloses Oel in der unter 771 mm Druck bei 270—275° übergegangenen Fraction, bei 25 mm ging der Ester von 170—175° über.

Diese Fraction, eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, siedet unter 768 mm Druck bei 274 — 276°.

Ber. N 5.95, gef. N 6.11, 6.15 pCt.

Sowohl beim Destilliren an der Luft als im Vacuum tritt Vorlauf auf, dessen Menge nicht sehr bedeutend ist. Dieser Vorlauf lieferte weisse Blättchen, welche durch Sublimation gereinigt wurden. Sie schmolzen bei 102 — 103°.

Da dieselben, mit Salzsäure übergossen, brausten, lag die Vermuthung nahe, dass hier das

Benzylamincarbonat,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2CO_2$ ,

vorliege. Es wurde daher dieses Salz aus der Base und Kohlensäure dargestellt. Dasselbe schmolz bei 104° und war, wie der Vergleich ergab, mit dem erwähnten Körper identisch.

Ber. N 10.44, gef. N 10.63 pCt.

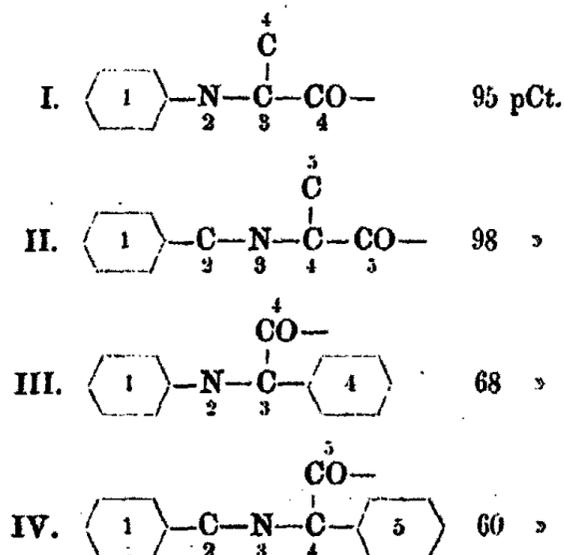
7. 5.35 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten 2.8 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 41.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 59.57.

Bei der Trennung des unzersetzten Benzylamins vom Verkettungsproduct wurde vorläufig nur ein gelblicher Syrup erhalten, welcher auch nach längerem Verweilen im Eisschrank nicht fest wurde.

Ich gebe zum Schluss einen Vergleich der Umsetzungsergebnisse mit den unter analogen Bedingungen beim Anilin (XIV. Abhandlung)<sup>1)</sup> gewonnenen.

Bei 100° betrug der Umsatz zu



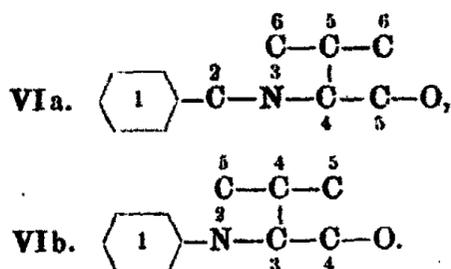
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2303.

Es war daher nur ein geringer Unterschied, ob die Verzweigung der Kette in Position 4 oder 5 stattfand. Der Ersatz von Methyl durch Phenyl wirkte in beiden Fällen deprimierend (I—III: 27 pCt.; II—IV: 38 pCt.).

Sobald aber in der Kette weitere Verzweigungen hinzukommen (Isobutyr(V)- und Isovaler(VI)-Derivate), erweist sich Benzylamin(a) dem Anilin(b) gegenüber als günstiger.

Va 90 pCt.      Vb 66 pCt.  
VIa 88 „      VIb 23 „

Für die beiden letzten Combinationen ergibt die Bezifferung folgende Bilder:



Wenn die Valenzwinkel des Stickstoffs in diesen Gebilden denen des Kohlenstoffs gleich oder sehr ähnlich sind, würden sich für beide Systeme Collisionen zwischen dem Benzolrest (1) und den Verzweigungen (5 bzw. 6) ergeben. Der Verkettungsverlauf wäre dann so zu denken, dass in dem Gebilde VIa ein Ausweichen gegenüber den Collisionen durch Inanspruchnahme der in der Sphäre des Methylenkohlenstoffs (2) vorhandenen Raumantheile möglich erscheint, welche Möglichkeit für das Skelett VIb wegfällt. Allgemeiner ausgedrückt, erscheint das Aminoradical am Benzylrest zu freieren Schwingungen befähigt, als am Phenylrest, und das mag vielleicht auch der Grund dafür sein, dass Benzylamin eine »stärkere« Base ist, als Phenylamin.

Bei der Durchführung der beschriebenen Versuche erfreute ich mich der bewährten Unterstützung von Seite der HHrn. Dr. E. Wedekind und Dr. H. Guntrum.

## 559. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

## XXV. Das Monomethylanilin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, dass das Methylanilinbromhydrat oberhalb 100° nicht in wägbarem Zustand zu erhalten war, wurden die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen alle bei 100° durchgeführt.

1. 5.35 g Methylanilin; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester gaben 4 Stunden auf 100° erhitzt in der Hitze zwei Schichten, von denen die untere erstarrte. Durch Aether wurden die Krystalle vom Oel getrennt. Ihre Menge betrug 4.28 g (Theorie: 4.7 g Bromhydrat). Schmp. 100° (reines Methylanilinbromhydrat: 98—99°); Bromgehalt: 42.60 pCt. (ber. 42.55).

Procente der Umsetzung: 91.07.

2. 21.4 g Base; 18.1 g Ester wie sub 1. Erhalten: 16.825 g Bromhydrat (Theorie 18.8 g) Schmp. 98°, Bromgehalt: 42.49 pCt.

Procente der Umsetzung: 89.49.

3. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 12.30 g Bromhydrat, Schmp. 98°; Bromgehalt: 42.29 pCt.

Procente der Umsetzung: 65.42.

4. 21.4 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 1. Erhalten: 1.45 g Bromhydrat, Schmp. 96—97°; Bromgehalt: 42.40 pCt.

Procente der Umsetzung: 7.71.

5. 21.4 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 1 behandelt, ergaben kein Bromhydrat.

Procente der Umsetzung: 0.

6. Den sub 2—5 mitgetheilten Zahlen entsprechen auch die von Hrn. stud. Haken ermittelten Ausbeuten an Verkettungsproducten, von denen sich nur die den Versuchen 2 und 3 entsprechenden isoliren liessen, wie folgende Uebersicht der bei der zweiten Rectification bei 756—761 mm erhaltenen Fractionen zeigt. Dieselben sind aus je 42.8 g Base mit I. 36.2 g Brompropion-, II. 39 g Brombutter-, III. 39 g Bromisobutter-, IV. 42 g Bromisovalerian-Säureäthylester bei 100° gewonnen.

Grade C.	I	II	III	IV
150—155	—	—	1.2	0.8
155—160	—	—	1.8	—
160—165	—	—	1.0	0.3
165—170	—	0.3	0.5	0.1
170—175	—	0.5	1.5	0.9
175—180	—	0.5	1.3	1.6
180—185	—	1.2	2.9	5.8
185—190	—	1.8	2.5	48.0
190—195	—	1.4	1.5	12.1
195—200	—	2.1	1.6	1.7
200—205	0.3	0.4	2.4	1.6
205—210	0.2	1.0	4.0	1.6
210—215	0.2	0.8	1.9	0.3
215—220	0.2	0.8	3.3	—
220—225	0.5	0.6	1.1	—
225—230	0.3	0.7	0.9	—
230—235	0.7	1.0	0.6	—
235—240	0.5	—	0.2	—
240—245	1.2	—	1.0	—
245—250	0.8	—	0.5	—
250—255	0.8	0.9	0.1	—
255—260	4.3	1.1	0.4	—
260—265	21.2	1.6	—	—
265—270	1.2	4.2	—	—
270—275	—	14.3	—	—
Summa	32.4	35.2	32.2	69.4

Spalte I zeigt ein normales Bild: die Hauptfraction, ein fast farbloses Oel, stellt den erwarteten:

Methylanilinopropionsäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,

dar.

Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.76.

Gef. » 69.55, » 8.14, » 6.54.

Auch das Resultat der II. Spalte ist ohne Weiteres verständlich; der oben sub 3 aufgeführten geringeren Umsetzung entspricht eine relativ grössere Menge Vorlauf: Ingredienzgemisch. Das Verkettungsproduct selbst ist in der höchsten, etwas gelblichen öligen Fraction enthalten:

Methylanilinobuttersäureäthylester,

$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . Ber. C 70.58, H 8.55.

Gef. » 70.53, » 8.68.]

Für die Beurtheilung der Spalte III kommt in Betracht, dass bei dieser Combination, ebenso wie bei der der Spalte IV entsprechenden, zwanzig Stunden erhitzt worden war, um wenigstens einigermaassen eine Umsetzung zu bewirken. Eine solche trat auch ein, aber nicht Bromwasserstoff-Methylanilin, sondern 38.8 g eines dunkel violett gefärbten, in Aether unlöslichen Oeles hatten sich abgeschieden, die viel-

leicht dem unten sub 10 beschriebenen Product entsprechen. Auch beim Bromisovaleriansäureester (IV) hatten sich nach der angegebenen Zeit 8.6 g solchen Oeles gebildet, aber, wie die Spalte IV ersieht lässt und wie specielle Brombestimmungen in den Hauptfractionen bestätigten, bestehen letztere aus den intacten Ausgangsmaterialien. Eine Verkettung war also weder bei III. noch bei IV. eingetreten.

Ich muss hier noch erwähnen, dass Hr. Haken sich die erdenklichste Mühe gab, den Methylanilinopropionsäureester zu verseifen und die entsprechende Säure zu isoliren. Letztere wäre das nächste Homologe des von H. Silberstein<sup>1)</sup> als Chlorhydrat isolirten Phenylmethylglycocolls,  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$ .

Es konnten nur Oele isolirt werden, die aber vermuthlich die gesuchte Säure enthielten, wie ich später bei der Besprechung der Umsetzungen des Dimethylanilins ausführen werde.

7. 5.35 g Methylanilin; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester; 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.25 g Bromhydrat (Theorie 4.7 g) mit 41.63 pCt. Brom.

Procente der Umsetzung: 69.15.

Das Verkettungsproduct

Methylanilinophenyllessigsäureäthylester,

$C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$

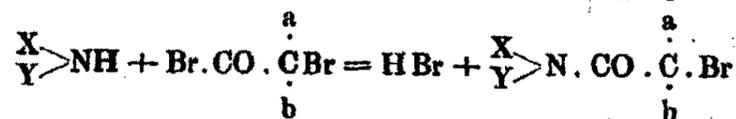
krystallisirt aus Ligroin in derben Stäbchen oder sternförmig zusammengelagerten Nadelchen vom Schmp. 72°.

Ber. C 75.83, H 7.06.

Gef. » 75.73, » 7.26.

Die mitgetheilten Verkettungsergebnisse sollen in der folgenden Abhandlung gemeinsam mit den beim Aethylanilin gewonnenen besprochen werden.

Versuche, welche Hr. stud. Lüntz ausgeführt hat, sollten aufklären, ob das Methylanilin als secundäre Base mit den Bromiden der  $\alpha$ -Bromfettsäuren ebenso glatt reagirt, wie dies früher von A. Tigerstedt<sup>2)</sup> für mehrere primäre aromatische Basen beobachtet worden war. In der That existirt auch für den Vorgang:



eine schon quantitativ erkennbare Verkettungsgrenze, doch wurde dieselbe unter 22 demnächst zu beschreibenden Combinationen bisher nur für den Fall

$X = C_6H_5$      $a = CH_3$

$Y = C_6H_5$      $b = CH_3$

d. h. für  $\alpha$ -Bromisobutyrylcarbazol beobachtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2661.

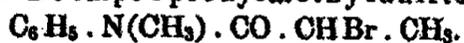
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2919.

8. 21 g Methylanilin wurden mit 200 ccm, 21 g  $\alpha$ -Brompropion-säurebromid mit 100 ccm absolutem Aether gemischt und letzteres portionsweise unter Wasserkühlung in ersteres Gemisch eingegossen. Die Reaction trat sofort ein. Das ausgeschiedene Salz erwies sich als Methylanilinbromhydrat, Schmp.  $99^{\circ}$ .

Ber. N 7.44. Gef. 7.63.

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung von geringen, nicht in Reaction getretenen Mengen der Base und des Säurebromids mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser geschüttelt, getrocknet, verdampft und, da die Krystallisation längere Zeit auf sich warten liess, bei 30 mm destillirt. Die Hauptmenge ging von  $185-192^{\circ}$  über und erstarrte in der Kälte. Umkrystallisiren aus Ligroin lieferte grosse trikline Krystalle vom Schmp.  $46^{\circ}$ .

$\alpha$ -Brompropionylmethylanilid,



Ber. C 49.58, H 4.95, N 5.78, Br 33.05.

Gef. » 50.25, » 4.24, » 5.76, » 33.26.

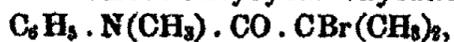
9. 21 g Base, 23 g  $\alpha$ -Brombuttersäurebromid wie sub 8. Das Verkettungsproduct war nicht krystallinisch zu erhalten. Es ging bei 10 mm als gelbliches dickes Oel zwischen  $170-180^{\circ}$  über.

$\alpha$ -Brombutyrylmethylanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ .

Ber. N 5.47. Gef. 5.51.

10. 48 g Base in 400 ccm Aether, 46 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid in 200 ccm Aether reagierten genau wie sub 8 und 9.

Das  $\alpha$ -Bromisobutyrylmethylanilid,



krystallisirt leicht beim Verdunsten des zuvor mit Wasser geschüttelten ätherischen Filtrats und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei  $44^{\circ}$ .

Ber. N 5.47. Gef. N 5.63.

In Wasser und in Ligroin ist der Körper etwas leichter löslich, als die entsprechende Propionylverbindung.

Ich führe zum Schluss einige von Hrn. stud. Liebers ermittelte Zahlen an, welche die Bildung der Methylanilide aus der Base und den entsprechenden Säuren bei  $100^{\circ}$  illustriren.

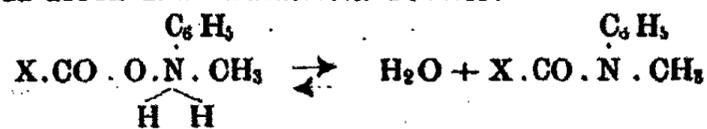


X		X	
H	92 pCt.	HO · CH <sub>2</sub>	13 pCt.
CH <sub>3</sub>	25 »	HO · CH(CH <sub>3</sub> )	12 »
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16 »	HO · CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	3 »
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8 »	HO · C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0 »
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	11 »	HO · CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0 »
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · CH <sub>2</sub>	8 »		
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · CH <sub>2</sub>	2 »		

Ein Vergleich mit den in der XVI.—XIX.<sup>1)</sup> Abhandlung mitge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2321, 2467, 2475, 2477.

theilten Zahlen ergibt, dass bei den Fettsäuren das Methyl am Stickstoff gegenüber dem Anilin die Bildung des Anilids begünstigt (Ausnahme: Ameisensäure), bei den Oxyssäuren aber erschwert. Eine »Erklärung« dieses Verhältnisses dürfte zur Zeit schwer zu finden sein, da neben dem umkehrbaren Process:



noch die Dissociation des ersten Körpers, eines Salzes, in der wässrigen Lösung mitspielt. Mit Rücksicht auf die neuerdings<sup>1)</sup> erschienene Arbeit von H. Goldschmidt und C. Wachs werde ich das Studium dieser Reaction nicht weiter verfolgen.

#### 560. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

##### XXVI. Das Aethylanilin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]  
(Eingegangen am 28. December.)

Die Einwirkung der  $\alpha$ -Bromfettsäureester auf das Monoäthylanilin wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es in der vorhergehenden Abhandlung für Monomethylanilin beschrieben ist. Doch konnten hier auch Umsetzungen bei 120° quantitativ verfolgt werden, da das Bromhydrat des Aethylanilins bei höherer Temperatur noch beständig ist, als Methylanilimbromhydrat.

1. 6.05 g Base; 4.5 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester. 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 3.97 g Bromhydrat (Theorie: 5.05 g) vom Schmp. 165—166° (reines Salz ebenso), Dissociationspunkt: 213° (reines Salz 224°). Bromgehalt: 39.63 (ber. 39.60 pCt.). Die Salzabscheidung hatte nach 75 Minuten begonnen. Aus dem ätherischen Filtrat des Bromhydrates fällte gasförmiger Chlorwasserstoff 4.4 g Salz, welches, da die ungesättigte Base nur 1.59 g hätte liefern können, der Hauptsache nach aus dem Chlorhydrat des Verkettungsproductes bestehen musste. Mit dieser Annahme stimmte auch der niedrigere Schmp. 166—167° (reines Aethylanilinchlorhydrat: 176°), der Dissociationspunkt: 58° (reines Salz 177°), sowie der zu niedrige Chlorgehalt (16.17, ber. 22.54 pCt.) überein.

Procente der Umsetzung: 78.68.

Das Verkettungsproduct, der

Aethylanilino- $\alpha$ -propionsäureäthylester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,

ist ein helles Oel mit einem Stiche in's Gelbliche, welches bei 771 mm zwischen 268—270° siedet.

Ber. N 6.33. Gef. N 6.57, 6.15.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 353.

2. 24.2 g Base; 18.1 g Ester. 4 Stunden bei 120°. Erhalten: 19.8 g Bromhydrat (ber. 20.20 g) vom Schmp. 166—167° mit 39.52 pCt. Brom.  
Procente der Umsetzung: 95.54.

3. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 13.4 g Bromhydrat vom Schmp. 167° mit 39.58 pCt. Brom.  
Procente der Umsetzung: 66.33.

Der Aethylanilino- $\alpha$ -buttersäureäthylester,  
 $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ,  
siedet bei 751 mm von 273—276° und stellt ein fast farbloses Oel dar.  
Ber. N 5.95. Gef. N 5.60, 6.11.

4. 24.2 g Base; 19.5 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 1.63 g Bromhydrat, Schmp. 166—167°; Bromgehalt: 39.46 pCt.  
Procente der Umsetzung: 8.07.

5. 24.2 g Base; 20.9 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester, wie sub 2. Erhalten: 1.65 g Bromhydrat, Schmp. 167°; Bromgehalt: 39.41 pCt.  
Procente der Umsetzung: 8.16.

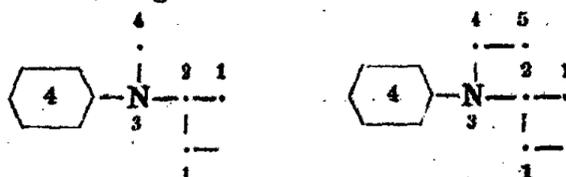
6. 6.05 g Base; 6.08 g Phenylbromessigsäureäthylester, 4 Stunden bei 100°. Erhalten: 2.35 g (ber. 5.05 g) Bromhydrat mit 39.23 pCt. Brom.  
Procente der Umsetzung: 46.53.

Das Verkettungsproduct schied sich aus dem erhaltenen dunkeln Oel erst nach langem Stehen in Form viereckiger Tafeln aus, die wegen ihrer leichten Löslichkeit sehr schwer umzukrystallisiren waren. Aus Ligroin hinterbleiben schöne farblose Krystalle vom Schmp. 38.9—39.5°.  
Ber. C 76.32, H 7.42. Gef. C 76.12, H 7.68.

Vergleicht man die erhaltenen Verkettungszahlen mit den in der vorhergehenden Mittheilung für Methylanilin ermittelten, so erkennt man ohne Weiteres, dass bei 100° die letztere Base sowohl dem I. Propion- als dem II. Phenylessig-Säurerest gegenüber besser, als die Aethylbase reagirt:

	$CH_3$	$C_2H_5$
I. . . . .	91 pCt.	79 pCt.
II. . . . .	69 "	47 "

Der Unterschied in den Skeletten der Verkettungsproducte erhellt aus folgender Bezifferung:



Bei den drei übrigen Fettsäureresten sind die Unterschiede nicht gross, trotzdem oder vielmehr gerade weil beim Aethylanilin die Tem-

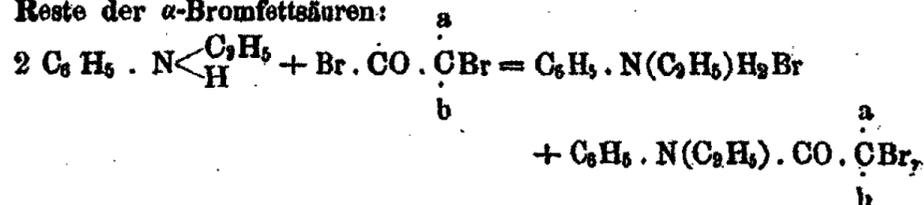
peratur 120°, beim Methylanilin aber aus den früher mitgetheilten Gründen nur 100° betragen durfte.

	CH <sub>3</sub> 100°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 120°
Buttersäure . . . . .	65 pCt.	66 pCt.
Isobuttersäurerest . . . . .	8 »	8 »
Isovaleriansäurerest . . . . .	0 »	8 »

Nur bei dem letzten Derivate hat die Temperaturerhöhung begünstigend gewirkt.

Den Vergleich des Aethylanilins mit den übrigen früher behandelten Basen werde ich in der XXVII. Abhandlung bringen, die das Verkettungsmaterial des Benzylanilins enthalten wird.

Der Ersatz des Imidwasserstoffes des Aethylanilins durch die Reste der  $\alpha$ -Bromfettsäuren:



stieß auf keine Schwierigkeiten, sondern verlief in der beim Methylanilin (vgl. XXV. Abhandlung) beschriebenen Weise und zwar, soweit verfolgbare, quantitativ schon in der Kälte bei Verwendung ätherischer Lösungen der Ingredientien. Ich beschränke mich daher auf die Anführung der gewonnenen Präparate.

a) Aethylanilinbromhydrat, Schmp. 165°. Bromgehalt: 39.57  
(ber. 39.60) pCt. H

b)  $\alpha$ -Brompropionyläthylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \begin{array}{l} \text{CBr} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Dickes Oel. Bromgehalt: 30.72 (ber. 31.25) pCt. H

c)  $\alpha$ -Brombutyryläthylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \begin{array}{l} \text{CBr} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Wie voriges. Bromgehalt: 28.94 (ber. 29.63) pCt. CH<sub>3</sub>

d)  $\alpha$ -Bromisobutyryläthylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Grosse glänzende Krystalle, Schmp. 80--80.5° (aus Aether). Bromgehalt: 29.32 pCt.

e)  $\alpha$ -Bromisovaleryläthylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \begin{array}{l} \text{CHBr} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . Dickes Oel, Sdp. 148--165° bei 4 mm. Bromgehalt: 27.43 (ber. 28.16) pCt.

Zu allen Darstellungen wurden je 24.2 g Base verwendet, die bei quantitativer Umsetzung 20.2 g Bromhydrat hätten liefern müssen. Gefunden werden für b) 20.5 g, c) 19.8 g, d) 20.3 g, e) 20.4 g.

Auch bei diesen Versuchen erfreute ich mich der ausgezeichneten Hilfe des Hrn. Dr. Guntrum.

### General-Versammlung vom 17. December 1897.

Vorsitzender: Hr. E. Fischer, Vicepräsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung um 8 Uhr und nimmt das Wort, um den Bericht über die Schicksale der Gesellschaft und ihre Thätigkeit während des letzten Jahres zu erstatten.

Als äusserer Maassstab für das Gedeihen einer Corporation kommt in erster Linie die Mitgliederzahl in Betracht. Die folgende Zusammenstellung über die Veränderungen im Mitglieder-Bestande während der letzten vier Jahre zeigt, dass sich die Zahl — von geringen Schwankungen abgesehen — auf ihrer erfreulichen Höhe stabil erhält.

	14. Dec. 1894	13. Dec. 1895	18. Dec. 1896	17. Dec. 1897
Ehrenmitglieder . . . . .	11	15	15	14
Ordentliche Mitglieder . . . . .	2964	2914	2862	2891
Ausserordentliche Mitglieder . . .	337	279	252	310
	3312	3208	3129	3215

Dass in einem so weiten Kreise alljährlich eine grosse Zahl von Todesfällen zu beklagen ist, erscheint selbstverständlich. Die diesmalige Todtenliste umfasst — soweit die Geschäftsstelle Kenntniss erhielt — die folgenden Namen:

Blomstrand, Prof. C. W., Lund.  
 Bonné, Dr. J., Wiesbaden.  
 Braun, Dr. E., Goldap.  
 Curtmann, Dr. Chas. O., St. Louis.  
 Devrient, A., Leipzig.  
 Fresenius, Prof. Dr. R., Wiesbaden.  
 Gilbert, Dr. H., Hamburg.  
 Groll, Dr. A., Höchst a. M.  
 Heidenhain, Prof. Dr. R., Breslau.  
 Jahns, E., Göttingen.  
 Kerry, Dr. R., Wien.  
 Kunheim, Dr. H., Berlin.  
 Meyer, Prof. Dr. Victor, Heidelberg.  
 Plugge, Prof. P. C., Groningen.  
 Preyer, Prof. Dr. W., Wiesbaden.

Schulz, Dr. Hugo, Magdeburg.  
 Stendemann, Dr. H., Baden-Baden.  
 Stohmann, Prof. Dr. Fr., Leipzig.  
 Walter, Dr. G., Pfullendorf.

Wir finden in dieser Zahl einige der hervorragendsten Förderer unserer Wissenschaft und sehen mit besonderem Schmerze darunter den Namen unseres in der vorigen General-Versammlung erwählten Präsidenten Victor Meyer. Sein Andenken wurde von uns in der Sitzung vom 11. October durch eine warm empfundene Gedenkrede des Hrn. C. Liebermann geehrt.

Die Versammlung erhebt sich auf Ersuchen des Vorsitzenden zu Ehren der Dahingeschiedenen.

Der Vorsitzende geht nunmehr zu den Veröffentlichungen der Gesellschaft über. Die wichtigste Aufgabe dieser Art ist und bleibt die Herausgabe der »Berichte«. Die folgenden statistischen Angaben erläutern die Thätigkeit der Mitarbeiter, der Redaction und Publications-Commission.

Der Umfang der bis zur jeweiligen Generalversammlung fertig gestellten Hefte der »Berichte« hat betragen <sup>1)</sup>:

	in den Jahren	1894	1895	1896	1897
Redactioneller Theil . . . . .		3312	3059	2855	2952

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

	1894	1895	1896	1897
	604	589	536	517.

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre

	1894	1895	1896	1897
	5.5 Seiten	5.2 Seiten	5.3 Seiten	5.7 Seiten

In dem Zeitraum vom 19. December 1896 bis zum 17. December 1897 wurden der Publications-Commission seitens der Redaction 97 Abhandlungen übersandt.

35 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. An 20 Abhandlungen wurde die verlangte Aenderung ausgeführt, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

20 Abhandlungen wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

<sup>1)</sup> Nach Abschluss des Jahrgangs (ausschliesslich des die Nekrologe und das Register enthaltenden Schlussheftes) ergeben sich die folgenden Zahlen:

Jahrgang . . . . .	1894	1895	1896	1897
Seitenzahl des redactionellen Theiles	3561	3317	3055	3196
Anzahl der Abhandlungen . . .	658	636	566	560

Im Laufe des letzten Jahres hat der Vorstand die Herausgabe eines dritten General-Registers der »Berichte« beschlossen, welches die neun Jahrgänge 1888—1896 (Bd. 21—29) umfassen soll. Die Beschränkung auf einen Zeitraum von neun Jahren war durch den Umstand geboten, dass mit Beginn des Jahrgangs 1897 (Band 30) die Referate aus den »Berichten« in eine selbstständige Zeitschrift — das »Chemische Centralblatt« — verwiesen worden sind, der Jahrgang 1897 — welcher die dritte Dekade der Vereinszeitschrift vervollständigt — demnach einen wesentlich anderen Charakter als die Jahrgänge 1888—1896 trägt. Die Bearbeitung dieses Registers ist den HHrn. v. Dechend und Reissert übertragen; es ist zur Hälfte vollendet und wird im Laufe des kommenden Jahres ausgegeben werden.

Die Redaction der »Berichte« geht mit dem 1. Januar 1898 von Hrn. Ferd. Tiemann an den General-Secretär der Gesellschaft, Hrn. P. Jacobson, über. Hr. Tiemann hat durch den langen Zeitraum von 15 Jahren die mit diesem wichtigen Amte verbundene grosse Arbeitlast in uneigennützigster Weise auf seine Schultern genommen und dabei zugleich mancherlei unvermeidlichen Aerger, ja sogar Anfeindung, mit unerschütterlichem Gleichmuth getragen. Das grosse Verdienst, welches er sich dadurch um die Gesellschaft erwarb, ist noch niemals öffentlich gewürdigt worden. Um so mehr ziemt es sich heute, wo er sein Amt niederlegt, ihm den Dank des Vorstandes und der Gesellschaft zu bekunden. Die Versammlung hat hierfür nur eine Form — die gleiche, durch welche sie das Andenken ihrer dahingeschiedenen Mitglieder ehrt. In dieser Form sei heute dem scheidenden Redacteur, aber dem bleibenden treuen Arbeitsgenossen, unser Dank dargebracht.

Die Versammlung erhebt sich zu Ehren des Hrn. F. Tiemann von den Sitzen und begleitet diese Ehrung mit lebhaftem Beifall.

Mit dem Beginn des verflossenen Jahres ist zu den Veröffentlichungen der Gesellschaft an Stelle des früheren Referatentheiles der »Berichte« als selbstständige Zeitschrift das »Chemische Centralblatt« hinzugetreten. In Bezug auf das Abonnement hat die Erfahrung dieses Jahres die vom Vorstand aufgestellten Calculationen<sup>1)</sup> bestätigt. Aus dem Kreise der Mitglieder haben sich für das erste Halbjahr rund 1500 Abonnenten gefunden; für das zweite Halbjahr haben bislang rund 1300 Mitglieder ihre Beiträge eingesandt; ein Anwachsen letzterer Zahl um 100—200 ist nach früheren Erfahrungen noch zu erwarten. Der Absatz im Buchhandel wird nach der Auskunft unserer Commissionsbuchhandlung rund 400 Exemplare erreichen.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 29, 323, 3046 (1896).

Von der Leistung des Centralblattes giebt die folgende Statistik der Referate ein Bild:

	Anzahl der Referate, 1897 I u. II	Umfang der Referate in Columnen, 1897 I u. II
Apparate . . . . .	96	59.1
Allgemeine und physikalische Chemie . . . . .	379	194.9
Anorganische Chemie . . . . .	400	176.5
Organische Chemie . . . . .	1461	988.3
Physiologische Chemie . . . . .	326	138.3
Gährungschemie und Bacteriologie . . . . .	151	74.3
Hygiene und Nahrungsmittelchemie . . . . .	115	46.9
Medicinische Chemie . . . . .	45	16.9
Pharmaceutische Chemie . . . . .	88	28.8
Agriculturchemie . . . . .	85	39.5
Mineralogische und geologische Chemie . . . . .	245	117.0
Analytische Chemie . . . . .	762	333.3
Technische Chemie . . . . .	295	119.4
Bibliographie . . . . .	395	24.0
Patente . . . . .	846	107.2
Summe . . . . .	5689	154 Bogen

Kleine Abänderungsvorschläge aus den Kreisen der Abonnenten konnten grösstentheils berücksichtigt werden; dagegen sind ernstere Klagen nicht laut geworden. Der Vorstand darf daher wohl annehmen, dass die Leitung des Blattes im Allgemeinen den Wünschen der Mitglieder entspricht.

Die Arbeit der Referenten des »Centralblattes« wird gleichzeitig für die Fortführung von Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie« benutzt, indem die Referenten nach einem bestimmten Regulativ aus den gleichen Arbeiten, welche sie für das »Centralblatt« referiren, soweit dieselben geeigneten Stoff enthalten, Auszüge für das Handbuch anfertigen. Diese Auszüge — auf Felder von bestimmtem Format geschrieben — werden vom General-Secretär geprüft, redigirt und systematisch geordnet. Bisher sind in dieser Weise rund 7500 Felder bearbeitet worden.

Die immer wachsende Bedeutung der Patentliteratur macht eine Berücksichtigung der Patente für die Ergänzungsbände und späteren Auflagen des Handbuches, deren Herausgabe der Gesellschaft obliegt, nothwendig. Die dadurch erforderlich werdende Durchsicht der älteren Patentliteratur auf Angaben, deren Aufnahme geeignet erscheint, ist im Gange.

Die Sitzungen der Gesellschaft wiesen im verflossenen Jahre stets eine reichhaltige Tagesordnung auf. Nicht weniger als vier Mal hatten wir die Freude, von auswärtigen Mitgliedern zusammenfassende Vorträge zu hören. Hr. Cl. Winkler sprach über die Entdeckung neuer Elemente und damit zusammenhängende Fragen, Hr. M. Maercker über Fortschritte der Agriculturchemie, Hr. W. Nernst über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen, Hr. H. Bunte über neuere Entwicklung der Flammenbeleuchtung.

Die Gesellschaft vollendet heute ihr drittes Jahrzehnt. An einem solchen Zeitabschnitt ziemt sich ein kurzer Rückblick. Die folgende Zusammenstellung giebt ein Bild von der Entwicklung der Deutschen chemischen Gesellschaft in dem Zeitraum von 1888—1897.

Jahr	Mitglieder	Anzahl der Mittheilungen	Seitenzahl des redactionellen Theiles	Anzahl der Referate	Seitenzahl des Referatentheiles	Einnahmen <i>M</i>	Ausgaben <i>M</i>	Vermögensbestand <i>M</i>
1888	3358	658	3588	1431	1159	89,708.50	74,621.00	88,686.65
1889	3273	601	3387	1335	1118	90,370.45	72,057.55	125,690.65
1890	3440	784	3851	1257	1202	94,705.40	76,414.95	136,119.90
1891	3441	677	4270	1714	1466	91,656.05	82,638.75	145,229.45
1892	3290	553	3686	1789	1445	84,278.75	86,616.40	146,612.15
1893	3016	587	3111	1634	1415	90,491.75	74,358.70	162,564.60
1894	3312	658	3561	1458	1403	92,085.30	76,891.20	185,841.80
1895	3208	686	3317	1516	1634	97,677.55	77,063.55	206,746.60
1896	3129	566	3055	1820	1637	93,828.85	77,885.05	219,918.95
1897	3215	560	3196	—	—	115,960.05	118,142.35	216,788.45

Die Zahlen sind ein Beweis dafür, dass die Thätigkeit der Gesellschaft von gesunden Principien geleitet wird. So dürfen wir mit guter Hoffnung in das vierte Jahrzehnt eintreten. Eingedenk des Spruches »Stillstand ist Rückschritt« wollen wir nicht auf den Lorbeeren ruhen, sondern neue Aufgaben mit Vorsicht, aber ohne übertriebene Aengstlichkeit in Angriff nehmen.

Eine kleine neue Aufgabe<sup>1)</sup> ist dem Vorstande kürzlich in dem Auftrag entgegengetreten, die Atomgewichte anzugeben, welche für praktisch-analytische Zwecke gelten sollen. Mit der Lösung dieser Aufgabe wurde eine Commission betraut, welche aus den HHrn. H. Landolt (Berlin), W. Ostwald (Leipzig) und K. Seubert (Hannover) besteht.

Ein Unternehmen grosser Art — die Errichtung eines Hofmann-Hauses — bildet seit mehreren Jahren bereits das Ziel eifriger Be-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Berichte 30, 2955—2956.

mühungen. Wenn es nur langsame Fortschritte zu machen scheint, so müssen andererseits die grossen Schwierigkeiten in Erwägung gezogen werden, welche der Verwirklichung eines solchen Planes in Berlin entgegenstehen. Allen, welche den Plan gefördert haben, sei heute unser Dank dargebracht, vor allem aber unserem ausgezeichneten Schatzmeister Hrn. J. F. Holtz, der als unermüdlicher Sammler sich bewährt und kürzlich auch durch Stiftung eines stattlichen Legats ein Beispiel edler Opferwilligkeit gegeben hat.

Auf Ersuchen des Vorsitzenden erstattet nun Hr. J. F. Holtz den folgenden Bericht über die Hofmannhaus-Angelegenheit.

»Mehr als fünf Jahre sind vergangen, seit wir August Wilhelm von Hofmann verloren haben. Wieder erwächst mir die Pflicht zu berichten, was wir gethan haben, um sein Andenken unter uns zu erhalten und dauernd zu ehren.

Ich freue mich, mittheilen zu können, dass der Plan, den wir in Begeisterung gefasst und ausdauernd verfolgt haben, auch in diesem Jahre wieder erhebliche Förderung erfahren hat. Wenn auch das Ergebniss der fortgesetzten Sammlungen des letzten Jahres sich verringert hat, so können wir doch heute schon mittheilen, dass sich neue Quellen zu erschliessen scheinen, mit deren Hilfe es gelingen wird, diejenigen Summen voll zu machen, deren wir bedürfen. Hochherzige und begüterte Fachgenossen haben sich entschlossen, des Hofmannhaus-Fonds in ihren letztwilligen Verfügungen zu gedenken, und ausserdem haben wir gegründete Hoffnung anzunehmen, dass andere Gönner uns darlehnsweise gegen geringen Zinsfuss die zum Bau erforderliche, noch fehlende Summe zu unserem Werke gewähren wollen, welche wir in beliebig später Zeit zurückzahlen können.

Es ist Ihnen bekannt, dass wir insofern einen Anfang gemacht haben, als wir mit Hilfe der gesammelten Summe zunächst ein Grundstück in bester Lage der Stadt erworben haben. Da der Werth dieses Grundstückes ein steigender ist, so können wir im Besitz desselben auch dann nur gewinnen, wenn sich der Beginn des Baues verzögern sollte.

Der Kaufpreis des Grundstückes im Betrage von 280145.45 *M* ist — unter theilweiser Heranziehung der Mittel der Hofmann-Stiftung — voll bezahlt. Die Sammlung zur Begründung des Hofmann-Hauses hat eine Höhe von 237404.95 *M* erreicht.

Der Erwerb des Grundstückes bedeutet insofern einen grossen Fortschritt auch für den Bau selbst, als wir dadurch in der Lage sind, definitive Projecte zu machen, denen ein wirklich vorhandener Grundbesitz von bekannten Ausmessungen zu Grunde gelegt werden kann. Niemand wird sich der Einsicht verschliessen, dass für Bauten im Innern einer Grossstadt, welche eine möglichst vollkommene Ausnutzung von der Grundfläche erfordern, die Erfüllung dieser Bedingung unabweisbar ist. Solange wir unsern Architecten irgend welche Angaben über die Ausmessungen des geplanten Baues nicht machen

konnten, musste jegliches Project in der Luft schweben und den Charakter eines schönen Traumes an sich tragen. Seit wir aber wissen, wo unser »Hofmannhaus« stehen soll, können wir hoffen, in absehbarer Zeit Entschlüsse über seine Entstehung, Erscheinung und Einrichtung zu fassen.

Wenn wir dies bis jetzt nicht gethan haben, so liegt der Grund dafür darin, dass wir vorläufig noch nicht wissen, welche Summe wir für den Bau werden aufwenden können. Wenn es auch wenig aussichtsvoll erscheint, dass uns grossartige Zuwendungen für wissenschaftliche Zwecke, wie solche in den letzten Jahren seitens bekannter Grossindustrieller unseren Fachgenossen in England, Schweden und Amerika zu Theil geworden sind, plötzlich über unsere jetzigen Sorgen hinwegheben, so geben wir doch die Hoffnung nicht auf, Mittel zusammen zu bringen, welche uns die würdigste Durchführung des begonnenen Werkes ermöglichen. Gelingt uns dies nicht, so werden wir unseren Wünschen bescheidene Grenzen stecken müssen; niemals aber werden wir auf ihre Durchführung verzichten!

Hochgeehrte Fachgenossen! Das Jahrhundert geht zur Neige, jenes Jahrhundert, welches aus den schwachen Anfängen, die das vergangene gezeitigt hatte, unsere Chemie als grosse und glänzende Wissenschaft entwickelt hat, eine Wissenschaft, an deren Ausbau wie an keiner anderen das deutsche Volk betheiligt war.

Lassen Sie die Morgenröthe eines neuen Jahrhunderts nicht abbrechen, ohne sie mit einem vollendeten, dauernden Denkmal zu begrüssen, welches die deutsche Chemie sich selber setzt, indem sie es zum Ruhme eines der Grössten unter ihren heimgegangenen Meistern errichtet. Wohl hat die deutsche Nation ausser Hofmann noch andere Chemiker hervorgebracht, deren Verdienste um die Wissenschaft nicht geringer sind als die seinigen, und die Zukunft wird, wir hoffen es bestimmt, ihre Zahl vermehren. Wohl haben wir uns damit begnügt, einem Liebig, einem Wöhler, einem Mitscherlich glänzende Standbilder zu errichten, wie wir es mit den vorhandenen Mitteln auch für Hofmann thun könnten. Für August Kekulé ist ein solches in die Wege geleitet. Wenn wir es trotzdem für unsere Pflicht halten, zu Hofmann's Andenken ein Werk zu unternehmen, welches weit höhere Anforderungen an unsere Opferwilligkeit stellt, so kennen Sie alle die Gründe. In Hofmann, den wir alle gekannt und geliebt haben, wie die Kinder ihren Vater lieben, feiern wir nicht bloss den grossen Forscher, der die Grenzen unserer Wissenschaft weiter zog und uns die Pfade wies, die auch wir bei unserer Arbeit einschlagen müssen; wir verehren in ihm vor allem den Menschen, der nicht zu seinem eigenen Ruhme ein Forscher war, sondern zur Beglückung derer, die ihm Heerfolge leisteten. Er war es, der uns Alle zu einer Familie zusammenschloss durch die Mitbegründung der deutschen chemischen Gesellschaft, ihm verdanken wir den innigen

Verkehr, der zwischen uns herrscht und der anregender wirkt, als alles Studiren und Grübeln; er war es, der die herzlichen Beziehungen zwischen Wissenschaft und Industrie anbahnte, welche Beiden zum Ruhme, Beiden zum Nutzen gereichten. Sein Geist durchdrang unser ganzes wissenschaftliches Leben, er ist heute noch unter uns lebendig und leitet unsere Schritte. Darum, verehrte Fachgenossen, wollen wir ihm kein stammes Bildniss aus Erz oder Stein errichten, sondern ein lebendiges Werk, das ein Mittelpunkt unserer wissenschaftlichen Arbeit und unseres wissenschaftlichen Verkehrs werden soll, wie es einst die freundliche Gestalt unseres grossen Meisters war. Das »Hofmannhaus« soll nicht nur die Erinnerung seines Namens unsterblich machen, sondern es soll seinen Geist auf alle Zeiten in uns rege erhalten. Das »Hofmannhaus« soll aber auch für seine vorangegangenen Lehrer und Meister, für seine grossen Zeitgenossen, für die solchen Männern Heerfolge leistenden Jünger der Naturwissenschaften, für die Nachwelt eine Gedächtniss- und Ruhmes-Halle werden.

Das ist der Gedanke, der uns beseelte, als wir den Bau des Hauses beschlossen, das ist der Gedanke, der uns antreiben muss zu immer neuen und neuen Opfern, bis das Werk vollendet ist und unseren Blicken schöner sich enthüllt, als wir es zu hoffen wagten. In diesem Sinne appellire ich auf's Neue an Ihre Bereitwilligkeit, das Werk zu fördern, und ich weiss es, dass mein Ruf nicht ungehört verhallen wird. Wohl haben Sie Alle schon zu dem Werke beigesteuert; aber von einer Dankspflicht, wie wir sie gegen unseren Hofmann haben, kauft man sich nicht mit einer einmaligen Spende los. Vergessen Sie nicht, die deutsche Chemie, welche die Führung auf wissenschaftlichem und technischem Gebiete hat, darf auch dann nicht in den zweiten Rang sich drängen lassen, wenn es gilt, ihre grossen Meister zu ehren!

Ein Bildniss aus Stein hat England schon vor Jahren errichtet zur Erinnerung daran, dass unser Hofmann wenige Jahre seines Lebens auf englischer Erde gewirkt hat.

Wir aber, aus deren Mitte er hervorgegangen ist, zu denen er zurückkehrte, als er im Zenith seines Ruhmes stand, wir können nichts Geringeres für ihn unternehmen, als das

»Hofmann-Haus«!

Für das »Hofmann-Haus«, bitte ich Sie, geben Sie, geben Sie immer wieder, geben Sie mit vollen Händen!

Stiften sie Legate!«

Der Schatzmeister legt nun den unten abgedruckten finanziellen Jahresabschluss vor und knüpft daran einige Erläuterungen. Das scheinbare Deficit von  $\mathcal{M}$  2,182.30 verwandelt sich in einen Ueberschuss von  $\mathcal{M}$  24,588.30, sobald man berücksichtigt, dass unter den Ausgaben diesmal eine Summe von  $\mathcal{M}$  26,770.60 als »besondere Ausgaben« erscheint, von welcher  $\mathcal{M}$  15,000 (Kaufsumme für das

Centralblatt) als Capitalsanlage zu betrachten sind, während  $\mathcal{M} 11,770.60$  auf Ausgaben (Beilstein, General-Register) verwendet sind, denen die entsprechenden Einnahmen erst in späteren Geschäftsjahren gegenüberstehen werden. Allein auch nach Ausschaltung dieser »besonderen Ausgaben« kann der diesjährige Kassenabschluss kein deutliches Bild von dem finanziellen Ergebniss des Jahres geben, weil durch die Aenderungen im Publications-Wesen der Gesellschaft und durch die Verlegung des Kassenabschlusses von Mitte December auf den 1. December erhebliche Verschiebungen eingetreten sind. So fehlen unter den Ausgaben noch die Druck- und Porto-Auslagen für das December-Heft der »Berichte«, die Rechnung der Druckerei für Drucksachen des Secretariats und für Sonderabdrücke pro 1897, ferner noch ein erheblicher Theil der Kosten des Centralblatts für das zweite Halbjahr. Andererseits findet sich unter den Ausgaben noch ein Posten der Referate der »Berichte« (Rest von 1896), der künftighin wegfällt; das Honorar für das Register der »Berichte« wird künftighin sehr viel geringer sein, und in den Einnahmen fehlt noch ein sehr bedeutender Posten für den buchhändlerischen Vertrieb des Centralblatts. Unter Berücksichtigung dieser noch fehlenden Ausgaben und Einnahmen verringert sich der Ueberschuss um einige Tausend Mark, bleibt aber immer noch in einer Höhe von 15 000—20 000  $\mathcal{M}$  bestehen.

In Rücksicht auf die eben erwähnten Umstände muss daher der Schatzmeister die General-Versammlung für dieses eine Mal bitten, einen unvollkommenen Kassenabschluss entgegenzunehmen. Er kann indess nicht nur die Hoffnung, sondern die feste Zuversicht aussprechen, dass die nächsten Jahre ein sehr günstiges finanzielles Ergebniss bringen werden. Vorausgesetzt ist hierbei natürlich, dass sich die Mitgliederzahl und Abonnentenzahl auf ihrer Höhe hält, und dass die Veröffentlichungen ihren gegenwärtigen Umfang nicht wesentlich überschreiten.

Namens der Revisoren erklärt nun Hr. Keferstein, dass der Jahresabschluss von ihnen geprüft und für richtig befunden ist. Der Schriftführer verliest sodann den folgenden

Auszug aus dem  
**Protocoll der Vorstands-Sitzung**  
 vom 17. December 1897.

Anwesend die Herren Vorstandsmitglieder: E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, B. Lepsius, C. Liebermann, A. Pinner, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, die Herren Revisoren: B. Genz, K. Keferstein, L. Schäffer, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

No. 65: Der Vorstand genehmigt und vollzieht die von dem Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende: E. Fischer.      Der Schriftführer: F. Tiemann.

Hr. W. Marckwald richtet die Frage an den Vorstand, ob der Abonnementspreis des Centralblatts nicht herabgesetzt werden könnte. Hr. E. Fischer erwidert darauf, dass eine Verbilligung des Centralblatts vom Vorstand gewünscht würde, aber erst bei grösserem Anwachsen der Abonnentenzahl möglich sei; bei einer Zahl von 1400–1500 Abonnenten und beim jetzigen Abonnementspreis würden die Ausgaben des Centralblatt-Budgets durch die Einnahmen gerade gedeckt.

Die HHrn. W. Marckwald und L. Spiegel fragen ferner, ob nicht durch Hebung des Annoncen-Theiles des Centralblattes grössere Einnahmen erzielt werden können. Die HHrn. F. Tiemann und P. Jacobson antworten hierauf, dass die Commissions-Buchhandlung in dieser Richtung stetig bemüht sei, dass bisher aber eine erhebliche Einnahme aus dieser Quelle nicht habe erzielt werden können.

Die Versammlung ertheilt nunmehr dem Schatzmeister Decharge.

Der Vorsitzende dankt den Revisoren für ihre Mühewaltung. Zu Revisoren der Kassenverwaltung für das Jahr 1898 werden die HHrn. K. Keferstein, L. Schäffer und B. Genz, zum Stellvertreter Hr. E. Sauer durch Zuruf wiedergewählt.

Bei der nun folgenden Wahl des Vorstandes fungiren als Scrutatoren die HHrn. C. Harries, L. Spiegel, H. Thoms und W. Marckwald. Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 38 ordentlichen Mitgliedern.

Zum Präsidenten für das Jahr 1898 wird

Hr. C. Liebermann,

zu Vicepräsidenten für die Jahre 1898 und 1899 die HHrn.

E. Fischer und H. Bunte

durch Stimmzettel gewählt.

Der Schriftführer Hr. F. Tiemann, der stellvertretende Schriftführer Hr. W. Will und der Schatzmeister Hr. J. F. Holtz werden durch Zuruf für die Jahre 1898 und 1899 wiedergewählt.

Als einheimische Ausschuss-Mitglieder werden die HHrn.:

Th. Diehl, C. Scheibler, H. Thierfelder, H. Wichelhaus, als auswärtige Ausschuss-Mitglieder die HHrn.:

C. Duisberg, L. Gattermann, E. O. v. Lippmann, L. Mond für die Jahre 1898 und 1899 durch Stimmzettel gewählt.

Demnach hat der Vorstand für das Jahr 1898 die folgende Zusammensetzung<sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Durch die Wahl des Hrn. C. Liebermann zum Präsidenten ist der Posten eines Vice-Präsidenten vacant geworden. Im Sinne von § 12 der Statuten wird der Vorstand sich durch Cooptation eines Vice-Präsidenten in der nächsten Vorstands-Sitzung ergänzen.

**Vorstand für das Jahr 1898.**

Präsident:

C. Liebermann.

Vice-Präsidenten:

—	E. Fischer.
C. Graebe.	H. Bunte.

Schriftführer:

A. Pinner.	F. Tiemann.
------------	-------------

Stellvertretende Schriftführer:

C. Schotten.	W. Will.
--------------	----------

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
J. H. van't Hoff.	L. Claisen.
E. Jacobsen.	Th. Curtius.
G. Kraemer.	M. Le Blanc.
O. N. Witt.	G. Schultz.
Th. Diehl.	C. Duisberg.
C. Scheibler.	L. Gattermann.
H. Thierfelder.	E. O. v. Lippmann.
W. Wichelhaus.	L. Mond.

Nach Beendigung der Wahl spricht der Vorsitzende den Beamten der Gesellschaft den Dank für ihre Dienste aus. Er erinnert hierbei daran, dass Hr. A. Reissert mit dem 1. October des vergangenen Jahres seine Stellung als Gehülfe der Redaction, die er durch mehr als 10 Jahre zur vollsten Zufriedenheit des Redacteurs und des Vorstands verwaltet hat, niedergelegt hat; der Vorstand hat bei dieser Gelegenheit seine Thätigkeit durch ein Dankschreiben anerkannt; diesen Dank wolle er vor der General-Versammlung Namens der Gesellschaft nochmals wiederholen.

Hr. C. Liebermann erinnert daran, dass der Herr Vorsitzende vorher den Spruch »Stillstand ist Rückschritt« in seinem Jahresberichte herangezogen hat. Wir Alle aber haben die Ueberzeugung, dass unter seiner Leitung die Gesellschaft auch im vergangenen Jahre nicht still gestanden, sondern ein tüchtiges Stück vorwärts gekommen ist. Im Namen der Gesellschaft spricht er Hrn. E. Fischer den wärmsten Dank für die Dienste aus, welche er der Gesellschaft im abgelaufenen Jahre als geschäftsführender Vice-Präsident geleistet hat.

Der Vorsitzende schliesst darauf die Versammlung um 9 $\frac{1}{2}$  Uhr.

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

i. V. W. Will.

## Jahres- der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 18. December 1896 . . . . .	.	.	1298	95
<b>Einnahmen.</b>				
Jährliche Beiträge für Berichte 1897 im Laufe des Jahres eingegangen . M 61,140.00				
Jährliche Beiträge für Berichte 1896 im Laufe des Jahres eingegangen . - 3,850.00				
Verkaufte ältere Jahrgänge und General-Register, im Laufe des Jahres eingegangen . . . . . - 1,425.00				
	65,915	00		
Beiträge für das Centralblatt 1897 im Laufe des Jahres eingegangen . . . . .	36,461	00		
Zinsen auf das Gesellschafts-Ver- mögen vom 1./7. 1896 bis 1./7. 1897 . . . . .	7,851	00		
Auszahlung der Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1896 . . . . .	5,706	15		
Coursgeinn auf Beiträge vom Auslande . . . . .	26	90		
<b>Gesamt-Einnahme . . . . .</b>			<b>118,960</b>	<b>05</b>
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von: M 47,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe . . . . .			46,181	45
<b>Summa . . . . .</b>			<b>168,890</b>	<b>45</b>

### Vermögens-Aufstellung.

	M	S	M	S
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss . . . . .	.	.	612	45
Werthpapiere:				
M 178,000 Deutsche 3 1/2 % Reichsanleihe zu 102,90	.	.	183,162	00
M 34,000 » 3 % » » 97,10	.	.	38,014	00
<b>Summa . . . . .</b>			<b>216,788</b>	<b>45</b>

Berlin, den 1. December 1897.

Der Schatzmeister:  
**J. F. Holtz.**

## Abschluss Chemischen Gesellschaft“ für 1897.

Ausgaben.		M	S	M	S
Berichte: Drucklegung . . . . .	M 28,664.00				
Portiauslagen . . . . .	- 10,239.80				
		38,903	80		
<b>Honorare:</b>					
Generalsecretär . . . . .	M 10,000.00				
Gehülfe der Redaction . . . . .	- 1,725.00				
Gehülfe des Schatzmeisters . . . . .	- 2,000.00				
Gehülfe des Secretariats . . . . .	- 1,275.00				
Referate und Patentberichte . . . . .	- 882.25				
Register für 1896 . . . . .	- 2,859.30				
		18,741	55		
<b>Verschiedene:</b>					
für die Redaction . . . . .	M 248.75				
für die Bibliothek . . . . .	- 2,271.70				
für die Schatzmeisterei . . . . .	- 488.40				
für das Secretariat . . . . .	- 1,421.85				
für Reisen, Adressen, Kränze . . . . .	- 948.40				
		5,378	60	58,023	95
Centralblatt: Drucklegung . . . . .	M 19,926.05				
Portiauslagen . . . . .	- 3,985.75				
		23,911	80		
<b>Honorare:</b>					
Redacteur (3/4 Jahr) . . . . .	M 3,750.00				
Vertreter . . . . .	- 300.00				
Referate . . . . .	- 4,786.00				
Register für 1897 I . . . . .	- 600.00				
		9,436	00	33,347	80
<b>Besondere Ausgaben:</b>					
Handbuch Beilstein . . . . .	M 1,265.60				
Kaufsumme für das Centralblatt . . . . .	- 15,000.00				
Generalregister III . . . . .	- 10,505.00			26,770	60
<b>Gesamt-Ausgabe</b> . . . . .				<b>118,142</b>	<b>35</b>
Ferner wurden der Kasse entzogen durch					
Ankauf von:					
M 45,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe . . . . .				44,685	65
Cassabestand in baar . . . . .				612	45
				<b>163,390</b>	<b>45</b>
	Summa . . . . .				

Für die Richtigkeit:

Berlin, den 15. December 1897.

**Karl Kefirstein.    L. Schaeffer.    Dr. E. Genz.**

Genehmigt und vollzogen:

**Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.**

Fischer,  
Vicepräsident.

Ferd. Tiemann,  
Schriftführer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1897 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| Albitzky, A., Kasan.                         | Dieck, Dr. W., Wernigerode.      |
| Allemann, G., Baltimore.                     | Dietschy, K., Strassburg i/E.    |
| Allen, C. B., Baltimore.                     | Donat, H., München.              |
| Arny, H. V., Cleveland.                      | Eiermann, Dr. K., Berlin.        |
| Arny, St. V., New Orleans.                   | Epstein, S., Krakau.             |
| Auer, C., Basel.                             | Falck, Dr. R., Friedberg.        |
| Bailey, J. R., Austin.                       | Feilmann, E., Zürich.            |
| Balachowsky, D., Berlin.                     | Fertig, E., Jena.                |
| Barth, G., München.                          | Fiquet, Dr., Paris.              |
| Bartsch, W., Strassburg i/E.                 | Fontein, Director W., Harlingen. |
| Bauer, A., Basel.                            | Foucar, G., München.             |
| Baumann, G., Breslau.                        | Fraenkel, E., Leobschütz.        |
| Beck, C., Heidelberg.                        | Framm, Dr. F., Rostock.          |
| Bedolow, F., Southport.                      | Frankfeld, Dr. H., Genf.         |
| Benda, L., Zürich.                           | Freund, Dr. M., Pilsen.          |
| Berneike, L., Santa Ana.                     | Friedländer, S., Berlin.         |
| Boguski, J. J. von, Warschau.                | Fulda, Dr. H., Prag.             |
| Bolza, C., Erlangen.                         | Gaier, Dr. J., Worms.            |
| Borosini, A. von, Lausanne.                  | Garzarolli, Prof. K. von, Prag.  |
| Bourgeois, Dr. E., Lüttich.                  | Gerngross, L., München.          |
| Boyd, Prof. Dr. D. R., South-<br>ampton.     | Giebe, Dr. G., Berlin.           |
| Braun, J. von, Göttingen.                    | Giesse, M., Jena.                |
| Breslauer, A., Strassburg i/E.               | Goldberger, A. von, Budapest.    |
| Bruyn, B. R. de, Leiden.                     | Gray, T., Glasgow.               |
| Buss, A., Berlin.                            | Grunwald, E., Berlin.            |
| Cajar, H., Freiburg.                         | Günther, A., Berlin.             |
| Campenhausen, Dr. G., Baron<br>von, Orellen. | Gully, E., Basel.                |
| Casares, Prof. Dr. J., Barcelona.            | Guyot, A., Nancy.                |
| Cetrian, F., Charlottenburg.                 | Haeffner, M., Wandsbeck.         |
| Clauser, R., Wien.                           | Haelssig, Dr. A., Köln.          |
| Coggeshall, Dr. G. W., Cam-<br>bridge.       | Haertel, F., Erlangen.           |
| Coste, J. H., London.                        | Hagenbach, R., Basel.            |
| Czerny, H., Heidelberg.                      | Hall, W., Göttingen.             |
| Czopp, Dr. N., Drohobyer.                    | Hardie, Dr. D., St. Petersburg.  |
| Darapsky, A., Bonu.                          | Hartmann, E., Honolulu.          |
| Degner, Dr. O., Elberfeld.                   | Hays, J., New York.              |
| Demeler, K., Erlangen.                       | Heberlein, G., Wattwyl.          |
| Deut, F., München.                           | Heidelbach, R., Lausanne.        |
|  | Heinig, A., Osnabrück.           |
|  | Helbig, Dr. D., Rom.             |
|  | Henderson, W., Baltimore.        |

- Hess, E., Rostock.  
 Hirsch, C. Freiherr von, Berlin.  
 Hobohm, Dr. K., Stassfurth.  
 Holde, Dr. D., Berlin.  
 Houben, J., Aachen.  
 Hübner, Dr. F., Berlin.  
 Hunicke, Prof. H. A., St. Louis.  
 Illig, R., Giessen.  
 Jacobi, Dr. F., Charlottenburg.  
 Jacobs, Dr. J., Rolandseck.  
 Jagelki, Dr. W., Cöln.  
 Jung, W., Erlangen.  
 Kalantarjanz, A., Berlin.  
 Kaufmann, L., Fürth.  
 Kellas, A., London.  
 Kettner, Dr. A., Strassburg i/E.  
 Kinney-Drake, C., Jowa.  
 Kirchhof, B., Göttingen.  
 Knight, Dr. N., Ashland.  
 Knoch, Dr. F., Saxonburg.  
 Knötzsch, Dr. C., Jersitz.  
 Knüppel, Rostock.  
 Koch, Dr. P., Radebeul.  
 König, Dr. H., Hamburg.  
 Kötz, Dr. A., Göttingen.  
 Kohlhammer, E., Berlin.  
 Kohner, J., Basel.  
 Kopp, O., Giessen.  
 Koslowsky, H., Zürich.  
 Kowalski, Prof. Dr. J. von,  
 Freiburg.  
 Kramers, Dr. J. G., Buitenzorg.  
 Kratz, Dr. K., Fechenheim.  
 Kraus, Dr. E., Bielik.  
 Krüger, Dr. P., Holzminden.  
 Kodernatsch, R., Wien.  
 Kunkel, Dr. F., Rostock.  
 Karnatowski, M., St. Petersburg.  
 Labhard, H., Mülhansen i/E.  
 Landau, J., Berlin.  
 Landsberger, W., Charlotten-  
 burg.  
 Lasham, J., Newport.  
 Lauffer, H., Göttingen.  
 Leupold, Dr. E., Charlottenburg.  
 Levinger, B., München.  
 Lilienfeld, M., Ibrouca.  
 List, Dr. E., Berlin.  
 Lockemann, Dr. G., Erfurt.  
 Lorenz, H. F., Berlin.  
 Lourié, G., Pinsk.  
 Lüttringhaus, A., Jena.  
 Maas, P., Philadelphia.  
 Mac Crae, Dr. J., Leeds.  
 Mackay, Dr. E., Halifax.  
 Magruder, E. W., Baltimore.  
 Majewski, K. von, Mülhausen  
 i/E.  
 Mann, E., Tübingen.  
 Mann, H., Jena.  
 Marmier, Dr. E., Aise.  
 Marwyk-Kovy, J. von, Er-  
 langen.  
 Mayer, B., München.  
 Metzner, H., Halle a/S.  
 Meyer, F., Philadelphia.  
 Middleton, E., Strassburg i/E.  
 Minguin, N., Nancy.  
 Mjöen, Dr. J. A., Berlin.  
 Möhring, Dr. W., Berlin.  
 Mutermilch, W., Berlin.  
 Muthmann, Prof. Dr. W., München.  
 Naegeli, Dr. E., Paris.  
 Naphtali, M., Heidelberg.  
 Nötzel, Dr. K., Moskau.  
 Nolte, R., Rostock.  
 Ortoleva, Dr. G., Lecce.  
 Osius, F., Obermendig.  
 Parry, E., London.  
 Passow, F., Rostock.  
 Pelzer, J., Laubenheim.  
 Piesch, O., Wien.  
 Pissarew, S., St. Petersburg.  
 Rabinowitsch, E., Charlotten-  
 burg.  
 Radziewanowski, Prof. C.,  
 Czernikow.  
 Ranzenberger, G., Erlangen.

- Rast, Dr. A., Nürnberg.  
 Rees, W., Erlangen.  
 Rehlen, H., Zürich.  
 Reiss, R., Lausanne.  
 Ridder, H., Wesel.  
 Riecke, W., Jena.  
 Riedel, F., Braunschweig.  
 Rössler, A., Mülhausen i/E.  
 Rötheli, E., Zürich.  
 Rohrer, Dr. R., Darmstadt.  
 Rohrmann, E., Berlin.  
 Rüdell, Dr. F., Hanau.  
 Ruete, O., Göttingen.  
 Rütten, G. M., Leiden.  
 Ruppel, Dr., Marburg.  
 Ruthe, H., Zürich.  
 Ryn, Dr. J. van, Maastricht.  
 Sachs, F., Berlin.  
 Sachs, Dr. J., Lodz.  
 Salomon, Dr. A., Berlin.  
 Schaak, M., Lebanon.  
 Schall, A., Ulm.  
 Schellhorn, Dr. B., Berlin.  
 Scherk, J., Berlin.  
 Scherpenzeel, L. van, Leiden.  
 Schimpff, W., Jena.  
 Schlossberg, S., Charlottenburg.  
 Schmidt, Dr. C., Carnap.  
 Schmook, H., Wien.  
 Schneider, Dr. W., Elberfeld.  
 Schnell, Dr. L., Wien.  
 Schranzhofer, F., Steyr.  
 Schröder, R., Jena.  
 Schüle, R., St. Fons.  
 Schütz, Dr. O., Rummelsburg.  
 Schütze, M., Charlottenburg.  
 Schwab, O., München.  
 Schwärzlin, A., Strassburg i/E.  
 Schwalbe, Dr. C., Ludwigshafen.  
 Scriba, H., Heidelberg.  
 Sears, A., Boston.  
 Seel, E., Strassburg i/E.  
 Servat, Prof. Dr. F., Santiago.
- Sluytermann van Loo, W. L., Arnheim.  
 Smith, W. A., Baltimore.  
 Smythe, J. A., Göttingen.  
 Sommer, O., München.  
 Spindler, W., Berlin.  
 Stade, G., Barbados.  
 Steinkopf, O., Rostock.  
 Stern, Dr. A., Berlin.  
 Sternberg, W., Strassburg i/E.  
 Stiasny, E., Zürich.  
 Stockhardt, P., Hannover.  
 Strebel, O., Rostock.  
 Stritar, M., Wien.  
 Tacke, Dr. B., Bremen.  
 Tagliani, R., München.  
 Tichrinsky, Dr. M., St. Petersburg.  
 Tigerstedt, Dr. A., Serpenschoff.  
 Timmermann, Dr. H., Göttingen.  
 Tuthill, J., Salem.  
 Tymieniecki, K. von, Freiburg.  
 Tyrer, T., London.  
 Voigtländer-Tetzner, W., Braunschweig.  
 Voswinkel, Dr. H., Berlin.  
 Wahl, A., Manchester.  
 Walker, H. V., New York.  
 Weber, L., Strassburg i/E.  
 Weigert, F., Berlin.  
 Weilandt, Dr. H., Darmstadt.  
 Weinlig, Dr. K., Karlsruhe.  
 Weintraud, Dr. W., Breslau.  
 Weisse, Dr. C., München.  
 Welsch, J., München.  
 Werner, Dr. D., Avon.  
 Wheeler, P. M., Cambridge.  
 Wiglow, Dr. H., Wittenberge.  
 Wild, Dr. W., Göttingen.  
 Woelbling, H., Berlin.  
 Wolf, Dr. F., Wien.  
 Würtz, C., Waldhof.  
 Wuyts, Dr. H., Schaerbeck.  
 Zinberg, Dr. S., Posen.

## EUGEN BAUMANN.

Wer in einer künftigen Zeit die Entwicklung der physiologischen Chemie überblickt, wird durch die Namen Felix Hoppe-Seyler und Eugen Baumann an eine Periode des Aufschwunges der physiologischen Chemie erinnert werden.

Die überaus fruchtbare Wirksamkeit dieser beiden Forscher ist so eng verbunden gewesen, dass es oft unmöglich ist, zu entscheiden, wo die Arbeit des Aelteren aufhört und die des Jüngeren beginnt. Ein glückliches Geschick hat die beiden ihrer Anlage nach durchaus verschiedenen Männer zusammengeführt, den Lehrer, der mit umfassendem Blick die Probleme seiner Wissenschaft überschaute, und den Schüler, der, mit hoher Begabung für die Einzelforschung ausgestattet, bald ein Meister ihrer Methoden wurde. War Hoppe-Seyler von medicinischen Studien ausgegangen und von biologischen Erwägungen getrieben, so bewegte sich Baumann's Denken vorwiegend auf dem Gebiete der Structurchemie, und seine Erfolge sind vor Allem dadurch bedingt, dass er die Resultate und die Methoden dieser Wissenschaft für die Erforschung des Thierkörpers in eigenartiger Weise zu bearbeiten und mit den physiologischen Erscheinungen in einen engen Zusammenhang zu bringen wusste. So drang er auf sicherer Bahn in die schwierigen, oft unzugänglich erscheinenden Gebiete der physiologischen Chemie vor und trug Erfolge heim, welche die Fachgenossen mit Bewunderung erfüllten.

Aber so gross dies Ansehen sein mochte, welches Baumann durch seine wissenschaftlichen Arbeiten gewann, und die Anziehungskraft, die er als Lehrer ausübte, — was ihm das grösste Ansehen verschafft hat, was Freunde und Schüler am festesten an ihn gekettet hat, waren die Eigenschaften seines Charakters.

Die Begabung Baumann's war nicht auf diejenigen Fähigkeiten beschränkt, welche bei den wissenschaftlichen Arbeiten in Betracht kommen. Neben einem ungewöhnlichen Verstand, der auch die praktischen Verhältnisse des Lebens mit wunderbarer Schärfe und Klar-

heit ergriff, eine feine vornehme Liebenswürdigkeit, wohlthuender, lebensfreudiger Humor, eine männliche Offenheit und vor allem eine nie versagende Bereitwilligkeit, Anderen zu rathen und zu helfen.

Eugen Baumann wurde am 12. December 1846 zu Cannstatt als der zweite Sohn des Apothekers J. Baumann geboren. Die Erziehung der sieben Geschwister war einfach, aber sehr sorgsam. Eugen besuchte zunächst die Lateinschule in Cannstatt und vom 14. Jahre ab das Gymnasium zu Stuttgart, an dem er nach 4 Jahren die Maturitätsprüfung bestand. Diese für einen Pharmaceuten damals ungewöhnliche Vorbereitung ebnete ihm später den Weg zu seiner akademischen Laufbahn. Während er in der Apotheke seines Vaters die pharmaceutischen Lehrjahre absolvirte, wanderte er, wie zu seiner Schülerzeit, täglich nach Stuttgart, um die Vorlesungen Hermann v. Fehling's an der Stuttgarter technischen Hochschule zu hören und als Praktikant in dessen Laboratorium thätig zu sein. Der begabte und fleissige Schüler lenkte bald die Aufmerksamkeit Fehling's auf sich, und es bildete sich zwischen beiden ein näheres persönliches Verhältniss, welches bis zu Fehling's Tode dauerte.

Im Jahre 1867 verliess Baumann seine schwäbische Heimath und wandte sich, durch Fehling veranlasst, zunächst nach dessen Vaterstadt Lübeck, wo er in einer Apotheke conditionirte. Im folgenden Jahr finden wir ihn in Gothenburg, wo mehr als hundert Jahre früher einer der grössten Chemiker, K. W. Scheele, seine Laufbahn in einer Apotheke begonnen hatte. Der junge Süddeutsche wurde schnell in der nordischen Hafenstadt heimisch; wie überall in seiner Laufbahn, so fiel ihm auch hier die persönliche Zuneigung seiner Umgebung wie eine selbstverständliche Gabe zu. Sein Chef, der Apotheker J. G. Cavalli, besuchte ihn später während seiner Studienzeit in Tübingen und wollte ihn überreden, nach dem Examen zu ihm zurückzukehren.

Im Frühjahr 1870 liess er sich in Tübingen immatriculiren, um sich dort zugleich mit seinem ältern Bruder Gustav für das Apothekerexamen vorzubereiten. Die Zeugnisse Fehling's bewirkten, dass er schon nach halbjährigem Studium zur Prüfung zugelassen wurde. Nicht ohne Besorgniss sah der ältere Bruder dem Examen Eugen's entgegen, hatte doch der junge, lebenslustige Student in der kurz bemessenen Studienzeit nur wenige Stunden für Vorlesungen und häusliche Arbeit übrig. Nur die Uebungen in dem damals von Fittig geleiteten Laboratorium hatten sein Interesse dauernd in Anspruch genommen. Und doch gab das Examen den Anstoss zu seiner akademischen Laufbahn. Hoppe-Seyler, der damals in Toxicologie prüfte, wurde durch die aussergewöhnlichen Kenntnisse und

Fähigkeiten des jungen Candidaten, den er erst im Examen kennen lernte, bewogen, ihm sogleich eine Assistentenstelle in seinem Laboratorium anzubieten.

Hoppe-Seyler's Institut befand sich im Tübinger Schloss, in den Räumen der früheren herzoglichen Küche. Die grossen Essen und Feuerstätten, an denen früher die Ochsen in toto am Spiesse brien, waren jetzt für die feineren Anforderungen der physiologischen Chemie hergerichtet; hier scharte sich eine grosse Zahl jüngerer Forscher um den anregenden Lehrer. Bald war Baumann in diesen Räumen heimisch geworden. Anfangs freilich zog es ihn, wie er später gern erzählte, oft schon zur Unzeit aus den dunklen Nischen und hinter den dicken Mauern des Schlosslaboratoriums hinaus in die Landschaft, die sich von den Fenstern des hochgelegenen Tübinger Schlosses aus besonders verlockend zeigte. Aber allmählich übten die wissenschaftlichen Aufgaben, die Hoppe-Seyler ihm gestellt hatte, eine wachsende Anziehungskraft aus, und er vertiefte sich in seine Doctorarbeit, die Ende des Wintersemesters 1871/72 zur Promotion führte.

Als Hoppe-Seyler im Frühjahr 1872 an die in den Reichslanden neu begründete Universität übersiedelte, zog Baumann als sein erster Assistent mit ihm. Nur wer die ersten Jahre der Strassburger Hochschule mit erlebt hat, kann ermessen, welch' ein Enthusiasmus Lehrer und Lernende erfüllte und welche Fülle wissenschaftlicher Anregung diejenigen empfingen, welche die dem deutschen Geiste neugeschenkte Stätte der Wissenschaft betraten.

Das rege geistige Leben, welches an der Strassburger Hochschule herrschte, ist von grossem Einfluss auf die Entwicklung Baumann's geworden. Hier trat er in gleicher Weise mit Medicinern und Chemikern in persönliche Berührung. In Hoppe-Seyler's Laboratorium sammelten sich deutsche und ausländische Aerzte, hier entwickelten sich manche von den freundschaftlichen Beziehungen, an denen das Leben Baumann's so reich war, besonders das enge Verhältniss zu J. v. Mering.

Für den Chemiker bot Strassburg manche interessante Erinnerung. Bekanntlich hat das Elsass längere Zeit Frankreich die berühmtesten Chemiker geliefert. Strassburg war die Heimath von Gerhardt, Wurtz, P. Schützenberger, Friedel, Ritter, im Elsass lebten damals Boussingault und Le Bel. Eine Beziehung zu diesen älteren französischen Traditionen war in Musculus verkörpert, dem Apotheker des nahegelegenen Bürgerspitals, aus dessen Officin damals werthvolle Versuche über das Harnstoffferment und über einzelne Capitel der Kohlehydratchemie hervorgegangen sind. Dieser fand sich oft im physiologisch-chemischen Laboratorium ein, um in unver-

fälschter elsässischer Mundart wissenschaftliche Fragen mit Hoppe-Seyler und Baumann zu verhandeln.

Bis dahin hatte der Gedanke an einen anderen Beruf, als den pharmaceutischen, Baumann ferngelegen, die ersten Jahre des Strassburger Aufenthalts weckten in ihm den Wunsch, sich der akademischen Laufbahn zu widmen.

Dieser Plan musste durch die wissenschaftlichen Erfolge der nächsten Jahre gefestigt werden. Die ersten Arbeiten Baumann's hatten sich auf dem Gebiete der reinen Chemie bewegt. Mehr und mehr von dem Werth und der inneren Wahrheit physiologisch-chemischer Forschung durchdrungen, zog er biologische Fragen in das Bereich seines Experiments, und im Winter 1875/76 machte er eine Entdeckung, welche zuerst die Augen der Mediciner auf ihn lenkte, die gepaarten Schwefelsäuren des Harns. Im Sommer 1876 erfolgte dann seine Habilitation für Chemie an der philosophischen Facultät und im nächsten Jahre seine Berufung nach Berlin als Vorsteher der chemischen Abtheilung an dem von du Bois-Reymond neu erbauten physiologischen Institut. Die Strassburger medicinische Facultät ehrte ihn bei seinem Fortgange durch Ertheilung der medicinischen Doctorwürde honoris causa — die weiteren wissenschaftlichen Erfolge Baumann's sollten zeigen, dass er in der That den Geist der Medicin auch ohne medicinisches Studium erfasst hatte.

In Berlin fand Baumann sehr günstige Bedingung für die Entfaltung seiner Kräfte vor. Wenn auch sein Laboratorium bezüglich der Verwaltung dem Director des physiologischen Instituts unterstellt war, so schaltete er doch vollkommen selbstständig in dem ihm anvertrauten Gebiete.

Du Bois-Reymond hatte in der Eröffnungsrede des physiologischen Instituts vor übertriebenen Vorstellungen von den Erfolgen der in grossartigem Maassstabe ausgestatteten Anstalt gewarnt; die aus Baumann's Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten rechtfertigten selbst die höchsten Erwartungen, welche man an die Errichtung einer besonderen chemischen Abtheilung knüpfen konnte.

Das Laboratorium Baumann's zog eine grosse Zahl jüngerer Mediciner an, die sich unter seiner Leitung mit Forschungen aus dem Gebiete der physiologischen und pathologischen Chemie beschäftigten; es genüge, die Namen A. Baginsky, Brieger, G. Hoppe-Seyler, Ledderhose, Preusse, Röhmman, Schiffer zu nennen. Wer die ersten 8 Bände dieser Zeitschrift durchblickt, kann von der regen und erfolgreichen Thätigkeit des in Berlin um Baumann geschaarten Kreises eine Vorstellung gewinnen.

Die Lehrthätigkeit Baumann's blieb nicht auf die Mediciner beschränkt, die er mit unermüdlicher Geduld in Cursen und Vor-

lesungen in die medicinische Chemie einführte; auch für Pharmaceuten und Chemiker wurde er bald ein beliebter Lehrer.

Es war selbstverständlich, dass er zu den Chemikern Berlins in nähere Beziehungen trat. Die enge Freundschaft mit F. Tiemann hat auch durch eine gemeinschaftliche Arbeit über den Indigo ihren Ausdruck gefunden.

Baumann war in Berlin anfangs an der philosophischen Facultät habilitirt; nachdem er zunächst den Titel Professor erhalten hatte, wurde er im März 1882 zum Extraordinarius an der medicinischen Facultät ernannt.

Im Herbst des nächsten Jahres, nach 7-jähriger Thätigkeit am physiologischen Institut, folgte er einem Ruf als Professor der Chemie an der medicinischen Facultät der Universität Freiburg. Dieser Lehrstuhl war durch den Abgang von Babo's frei geworden. Im gleichen Jahre führte er Therese Kopp, die Tochter des Heidelberger Chemikers, welche er im Hause A. W. Hofmann's kennen gelernt hatte, als seine Gattin heim. Sein Haus wurde eine Stätte des schönsten Familienglücks. Seiner Ehe sind fünf Kinder entsprossen.

Die Lehrthätigkeit Baumann's dehnte sich in Freiburg über das ganze Gebiet der Chemie aus. Wie in Berlin, so waren auch hier Hörsaal und Laboratorium von Medicinern, Chemikern und Pharmaceuten überfüllt, und neue überraschende Aufklärungen über physiologisch-chemische Vorgänge gingen in ununterbrochener Folge aus seinem Laboratorium hervor. Die letzten Arbeiten, welche ihn beschäftigten, knüpften sich an die Entdeckung des Jods in der Schilddrüse und haben seinen Namen auch über die Kreise der Fachgenossen hinaus bekannt gemacht.

Die Uebersiedelung nach Freiburg hatte Baumann seinem Lehrer Hoppe-Seyler wieder näher gebracht, es entspann sich wieder ein regerer Verkehr zwischen beiden, der mit Hoppe-Seyler's Tod im Jahre 1895 ein Ende fand. Vergebens bemühte sich die Strassburger Universität Baumann als Nachfolger seines Lehrers zu gewinnen, er schlug den ehrenvollen Ruf aus. Aber nicht lange mehr durfte sich die Freiburger Universität ihres berühmten und beliebten Lehrers erfreuen; am 3. November 1896 erlag er einem Herzleiden, das sich schon lange vorbereitet hatte, ohne ihm selbst bewusst zu werden, und das ihn erst wenige Tage vor seinem Tode auf's Krankenlager geworfen hatte. Am 5. November wurde er zur Ruhe bestattet, auf's Tiefste betrauert von seiner Familie, seinen Freunden und Schülern. —

Die ersten Arbeiten, welche Baumann im Strassburger Laboratorium ausführte, beschäftigten sich mit einigen Cyanverbindungen und speciell mit dem Cyanamid.

Die Synthese des Kreatins aus Cyanamid und Sarkosin war von Volhard im Jahre 1868 ausgeführt worden. Baumann wandte diese Reaction auf das Alanin an und erhielt ein Isomeres des Kreatins, das Alakreatin, aus dem er dann weiterhin ein Alakreatinin darstellen konnte<sup>1)</sup>. Im Laufe dieser Untersuchungen führte Baumann den Nachweis, dass bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffes durch Quecksilberoxyd Cyanamid entsteht. Hieraus ergab sich eine bequeme Methode zur Darstellung dieses Körpers, für dessen Gewinnung man früher auf das Cyanchlorid angewiesen war<sup>2)</sup>. Andererseits konnte Baumann das Cyanamid durch Schwefelwasserstoff wieder in Sulfoharnstoff zurückverwandeln<sup>3)</sup>. Im folgenden Jahre (1874) gelang es Baumann, das Dicyandiamidin, welches Haag<sup>4)</sup> aus Dicyandiamid dargestellt hatte, auf andern Wege, nämlich durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff zu gewinnen. Diese Reaction, welche der Bildung von Biuret aus Harnstoff analog ist, klärte die Constitution des Dicyandiamidins auf, indem es diese Base als Guanylharnstoff charakterisirte. Eine zweite bald darauf erschienene Arbeit<sup>5)</sup> brachte die Beschreibung der bisher nur in ihren Salzen bekannten, von Baumann zuerst im freien Zustand dargestellten Base und weitere Beweise für die von Baumann angegebene Constitution. Hieran schloss sich die Ueberführung der von Hallwachs<sup>6)</sup> aus Dicyandiamid durch Kochen mit Barytwasser erhaltenen Amidocyansäure in Biuret<sup>7)</sup>, welche eine weitere Analogie für die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff und des Dicyandiamids in Dicyandiamidin lieferte und unsere Kenntnisse von den Beziehungen der Cyangruppe zur Harnstoffgruppe ergänzte.

Durch eine der eben erwähnten Synthese des Dicyandiamidins aus Guanidin analoge Reaction, nämlich durch die Einwirkung von Guanidin auf Sarkosin, hoffte Baumann zu einer neuen Synthese des Kreatins zu gelangen und einige Zweifel bezüglich der Constitution dieses Körpers zu heben, die trotz der Volhard'schen Synthese übrig geblieben waren. Aber es entstand bei diesem Process kein Kreatin, sondern eine leicht zersetzliche Verbindung von Sarkosin mit Guanidin<sup>8)</sup>. Baumann liess das Sarkosin in gleicher Weise auf Harnsäure einwirken und erhielt die Verbindung beider<sup>9)</sup>, welche 10 Jahre später von Mylius in Baumann's Laboratorium weiter untersucht worden ist<sup>10)</sup>.

Auf dem gleichen Gebiete bewegten sich auch einige Versuche, welche Baumann im Verein mit Hoppe-Seyler im Jahre 1874 an-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 167, 83.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 8, 26.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 7, 1766.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 8, 708.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 7, 1152.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 6, 1376.

<sup>7)</sup> Ann. d. Chem. 122, 25.

<sup>8)</sup> Ann. d. Chem. 153, 293.

<sup>9)</sup> Diese Berichte 7, 1151.

<sup>10)</sup> Diese Berichte 17, 517.

stellte. Schultzen hatte behauptet, das in den Thierkörper eingeführte Sarkosin werde durch Anlagerung von Carbaminsäure in eine neue Säure umgewandelt. Aus den Untersuchungen von E. Salkowski, sowie von Baumann und Hoppe-Seyler ergab sich, dass hier Methylhydantoinsäure entstanden war, und die letzteren Forscher bemühten sich nun, durch die Synthese dieser Säure aus Cyansäure und Sarkosin und durch eine eingehendere Untersuchung ihrer Bildungsweise darzuthun, dass im thierischen Organismus ein Cyansäurerest wirksam ist. Hoppe-Seyler ist auf diese Anschauung noch mehrfach zurückgekommen, um aus ihr die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus zu erklären.

Im Jahre 1875 betrat Baumann dasjenige Forschungsgebiet, auf welchem er die bedeutendsten Erfolge erringen sollte: die physiologische Chemie der Benzolderivate. Hoppe-Seyler hatte die Beobachtung gemacht, dass das von Städeler im Harn aufgefundene Phenol nicht als solches, sondern in Form einer »phenolbildenden Substanz« ausgeschieden wird. Diese geht erst unter der Einwirkung von Mineralsäuren in der Siedehitze in Phenol über. Die phenolbildende Substanz musste danach als ein Analogon der von Schunk im Harn nachgewiesenen indigobildenden Substanz erscheinen, denn auch letztere liefert das Indigo nur in Folge chemischer Eingriffe.

Baumann machte die Beobachtung, dass bei der Zerlegung der damals noch nicht in reinem Zustande bekannten indigobildenden Substanz des Harns stets eine gewisse Menge Schwefelsäure in der Flüssigkeit auftritt, die vorher als solche nicht vorhanden war — er entdeckte damit die »gepaarten Schwefelsäuren«<sup>1)</sup>. Kurz darauf gelang es ihm auch, die phenolbildende Substanz des Harns als gepaarte Schwefelsäure zu charakterisiren, sie rein zu gewinnen und ihre Zusammensetzung festzustellen. Anfangs hielt er die Säure für eine der drei Phenolsulfosäuren, von denen damals erst zwei bekannt waren, bald erkannte er jedoch, dass sie den Charakter einer »Aetherschwefelsäure« besitzt<sup>2)</sup>. Bei weiteren Versuchen ergab sich, dass man durch reichliche Zuführung von Phenol die ungepaarte Schwefelsäure des Harns völlig zum Verschwinden bringen kann; es zeigte sich ferner, dass ausser dem Phenol und dem »Indican« noch das Kresol<sup>3)</sup> und das von Baumann schon früher im Harn aufgefundene Brenzcatechin<sup>4)</sup> als gepaarte Schwefelsäuren im normalen Harn nachzuweisen sind, dass endlich eine grosse Zahl anderer, dem Thierkörper einverleibter aromatischer Stoffe in dieser Form den Körper verlässt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> P. A. 12, 69.

<sup>2)</sup> P. A. 13, 285.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 9, 1389.

<sup>4)</sup> P. A. 12, 63.

<sup>5)</sup> Z. 1, 244.

Bald wurde der Nachweis der gepaarten Schwefelsäuren in der Hand der Kliniker ein beliebtes Hilfsmittel, um die Resorption des als Antisepticum viel benutzten Phenols zu schätzen.

Die Ansichten Baumann's über die chemische Natur seiner neu-entdeckten Verbindungen wurden durch die Synthese der Phenolschwefelsäure aus Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium in glänzender Weise bestätigt <sup>1)</sup>. Diese Reaction besass eine allgemeinere Anwendbarkeit, und es gelang leicht, eine grosse Zahl gepaarter Schwefelsäuren synthetisch darzustellen <sup>2)</sup>.

Diese Entdeckungen regten eine grosse Zahl neuer Versuche an und lenkten das Interesse der physiologischen Chemiker auf das Studium der synthetischen Prozesse des Thierkörpers, welches seitdem nicht mehr geruht hat.

Baumann verfolgte zunächst die Frage nach dem Ursprung der aromatischen Stoffe, welche selbst bei reiner Fleischkost im Harn erscheinen, und gelangte auch hier zu neuen unerwarteten Schlussfolgerungen. Im Verein mit seinen Schülern studirte er die Fäulniss der Eiweisskörper und gewann ein klares Bild von den Umwandlungen, welche die tyrosinbildende Gruppe des Eiweissmoleküls bei der Fäulniss erleidet. Er zeigte, dass die Bildung des Kresols und Phenols aus Tyrosin durch die Stufe der aromatischen Oxysäuren hindurch erfolgt; und wies nach, dass diese Säuren in gleicher Weise wie die Phenole im Harn erscheinen <sup>3)</sup>. Das Auftreten im Harn ist eine Folge der Darmfäulniss. Wenn diese Fäulniss unterdrückt wird, etwa durch Eingabe von Calomel, so verschwinden auch die gepaarten Schwefelsäuren des Harns. Die aromatischen Oxysäuren hingegen sind nicht in gleichem Maasse von der Darmfäulniss abhängig, denn ihre Bildung erfolgt — wie auch die neueren Versuche von Thierfelder erkennen lassen<sup>4)</sup> — nicht nur im Darm, sondern auch in den Geweben <sup>5)</sup>.

Auch die indigobildende Substanz, bei deren Untersuchung die ersten Beobachtungen über die gepaarten Schwefelsäuren gewonnen waren, wurde von Baumann in ihrer Constitution klar gelegt. Ausgehend von dem Befund Jaffé's, nach welchem das Indol als Mutter-substanz des »Harnindicans« zu betrachten ist, gewann Baumann im Verein mit Brieger aus dem Harn eines mit Indol gefütterten Hundes diese Substanz zuerst in reinem Zustande, stellte ihre Formel als die einer Indoxylschwefelsäure fest <sup>6)</sup> und klärte im Verein mit F. Tie-mann die Constitution des Indoxyls völlig auf <sup>7)</sup>. Diese Untersuchungen sind für die Erkenntniss der Constitution des Indigos sehr wichtig geworden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1715.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 1907; Z. 2, 335.

<sup>3)</sup> Z. 3, 250; 4, 304; 6, 183.

<sup>4)</sup> Z. 22, 62.

<sup>5)</sup> Z. 10, 123.

<sup>6)</sup> Z. 3, 254.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 12, 1098, 1192; 13, 408.

Baumann ist später noch einmal in einer äusserst interessanten Arbeit auf die Frage nach dem Verhalten der aromatischen Stoffe im Körper zurückgekommen, bei der Untersuchung eines Falles von Alkaptonurie. Im Verein mit seinem Schüler Wolkow entdeckte er im Harn eines Patienten eine aromatische Säure, die »Homogentisinsäure«, welche als eine Dioxyphenyllessigsäure charakterisirt und synthetisch dargestellt<sup>1)</sup> werden konnte. Die Entstehung dieser Säure erinnerte an einen Befund Kirk's, welcher unter ähnlichen Verhältnissen eine Trioxyphenylpropionsäure nachgewiesen hatte. Baumann und Wolkow zeigten, dass das Tyrosin als Muttersubstanz der Homogentisinsäure zu betrachten ist. Diese Umwandlung muss also durch einen Process vollzogen werden, welcher unter Verschiebung des Sauerstoffs erfolgt, denn in der Homogentisinsäure steht keine der Hydroxylgruppen in der Parastellung zu der Seitenkette, wie dies beim Tyrosin der Fall ist<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung über die Veränderungen, welche die aromatischen Stoffe im thierischen Körper erleiden, verbreitete in unerwarteter Weise Licht über eine andere Veränderung des Stoffwechsels, die Cystinurie. Nach Einführung von Brombenzol fanden Baumann und Preusse im Harn eine complicirte schwefelhaltige Verbindung, die Bromphenylmercaptursäure, deren Abbau in vollkommener Weise ausgeführt werden konnte<sup>3)</sup>. Hierbei ergab sich eine Zwischenstufe, das Bromphenylcystein, dessen Aehnlichkeit mit dem Cystin unverkennbar war. Baumann wandte die bei den aromatischen Mercaptanverbindungen gewonnenen Erfahrungen auf das Cystin an. Indem er es einerseits durch Reduction in Cystein verwandelte, andererseits durch Kochen mit Baryt in Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Brenztraubensäure zerlegte, stellte er seine Constitution fest<sup>4)</sup>.

Durch diese Versuche war erwiesen, dass im Organismus cystinähnliche Atomgruppen bereit stehen, welche jederzeit durch Einführung halogensubstituirtten Benzols losgelöst werden können. Ihr Ursprung kann kaum anderswo zu suchen sein, als im Eiweissmolekül. Baumann und sein Schüler Suter versuchten aber vergebens, die Bildung von Cystin aus Eiweiss festzustellen, auf welche bereits einzelne Beobachtungen (Külz, Emmerling) hingewiesen hatten. Statt dessen erhielt Suter eine Thiomilchsäure<sup>5)</sup>. Diese stellt aber kein primäres Spaltungsproduct der Eiweisskörper dar, vielmehr war Baumann geneigt, eine geschwefelte Asparaginsäure als erstes Zersetzungsproduct zu betrachten<sup>6)</sup>, während Drechsel neuerdings Sulfinverbindungen, also ein vierwerthiges Schwefelatom, im Eiweiss annimmt<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. 20, 219.

<sup>2)</sup> Z. 15, 228.

<sup>3)</sup> Z. 5, 309.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 1734; Z. 8, 299.

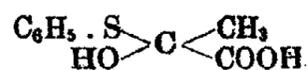
<sup>5)</sup> Z. 20, 564.

<sup>6)</sup> Z. 20, 585.

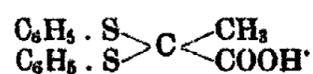
<sup>7)</sup> Centralblatt für Physiologie 10, 529.

Versuche zur Synthese des Cystins und des Phenylcysteins führten Baumann zu dem Studium der Einwirkung von Mercaptanen auf die Brenztraubensäure. Er fand, dass hier mit Leichtigkeit eine Vereinigung molekularer Mengen stattfindet.

Bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Brenztraubensäure und Benzoylameisensäure wurden gut charakterisirte Verbindungen erhalten, welche unter der Einwirkung trockner Salzsäure eine Umwandlung erfuhren <sup>1)</sup>. Aus dem Additionsproduct:



entsteht auf diese Weise eine andere Verbindung <sup>2)</sup>



Analoge Verbindungen stellte Baumann durch die Einwirkung von Mercaptanen auf Aldehyde dar. Hier fand eine Vereinigung von zwei Molekülen des Mercaptans mit einem Molekül Aldehyd statt, und die entstehenden Verbindungen entsprachen in ihrer Constitution den Acetalen. Baumann führte für sie die Bezeichnung »Mercaptale« ein, durch Einwirkung von Mercaptanen auf Ketone erhält er die »Mercaptole« <sup>3)</sup>. Ebenso wie die oben bezeichneten, zwei Schwefelatome enthaltenden Derivate des Phenylmercaptans konnten auch die Mercaptale und Mercaptole als Substitutionsproducte des bisher nicht dargestellten Methylenmercaptans,  $\text{CH}_2(\text{SH})_2$ , betrachtet werden. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewann Baumann aus ihnen Disulfone, die sich von den früher dargestellten Disulfonen dadurch unterschieden, dass sie beide Sulfonylreste an einem und demselben Kohlenstoffatom enthielten <sup>4)</sup>.

Diese neu entdeckten Verbindungen gewannen ein sehr bedeutendes Interesse für die praktische Medicin, als Kast die Beobachtung machte, dass das von Baumann dargestellte Diäthylsulfondimethylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ein Schlafmittel ist, und bald fand diese Substanz unter dem Namen »Sulfonal« eine ausgedehnte Anwendung <sup>5)</sup>. Die pharmakologische Untersuchung dieser Gruppe, welche von Baumann und Kast ausgeführt wurde <sup>6)</sup>, erwies, dass die schlafbringende Wirkung von den Aethylgruppen und nicht von der  $\text{SO}_2$ -Gruppe als solcher abhängt. Demgemäss wächst diese Wirkung mit Vermehrung der Aethylgruppen. Den analogen Körpern mit drei und vier Aethylgruppen, dem »Trional« und »Tetronal«, kommt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 262.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1787.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 883.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 19, 2806, 2814.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 2808. Kast, Berl. klin. Wochenschr. 1888, No. 16.

<sup>6)</sup> Z. 14, 52.

eine noch intensivere Wirkung zu, als dem Sulfonal, welches nur zwei Aethylgruppen besitzt; von diesen Körpern spielt das Trional heute in unserem Arzneischatz eine grosse Rolle.

Baumann's Interesse verblieb dauernd bei dem Studium der organischen Schwefelverbindungen, das ihm den Ruhm gebracht hat, neue, schmerzstillende, beruhigende Heilmittel geschaffen zu haben. Im Verein mit seinen Schülern, besonders mit Fromm, führte er zahlreiche Versuche über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone und über die Oxydationsproducte der hierbei entstehenden Thioderivate aus. Er fand, dass aus Aldehyden zunächst Körper von der Formel  $R \cdot CH \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ H \end{matrix}$  hervorgehen, welche sich leicht in die bekannten Polymeren umwandeln<sup>1)</sup>. Aus dem Aceton entsteht bei Gegenwart von Salzsäure zunächst  $(CH_3)_2CS$ , ein Körper, dessen Isolirung freilich aus besonderen Gründen unterbleiben musste<sup>2)</sup>. Die Substanz verbreitete nämlich einen so furchtbaren Gestank, dass in den dem Laboratorium benachbarten Strassen bei einzelnen Personen Ohnmachtsanfälle, Uebelkeit und Erbrechen auftraten. Jedes mit diesem Thioderivat angestellte Experiment rief einen Sturm der Entrüstung in den anliegenden Stadttheilen hervor, und Baumann und Fromm sahen sich genöthigt, die Versuche aufzugeben. Um so auffallender war es, dass die Experimentatoren selbst unter dem Geruch nicht erheblich zu leiden hatten.

Die durch Condensation der primären Reactionsproducte des Aldehyds und des Schwefelwasserstoffs erhaltenen Körper zeigten interessante Isomerieverhältnisse, welche schon von früheren Bearbeitern beschrieben waren. Auf Grund stereochemischer Erwägungen gelang es Baumann, dieselben völlig aufzuklären<sup>3)</sup>. Diese Deductionen führten sogar zur Aufdeckung eines Fehlers, der sich in die früheren Beobachtungen eingeschlichen hatte. Drei isomere Trithioaldehyde waren von früheren Autoren beschrieben worden, nach Baumann's Theorie konnten aber nur zwei existiren. Baumann und Fromm prüften deshalb die früheren Versuche nach und fanden, dass die Angaben über einen dritten Trithioaldehyd auf Irrthum beruhten.

Mit welch' erfinderischem Scharfblick Baumann die Werkzeuge zur Bearbeitung schwieriger Fragen zu schaffen wusste, das zeigt sich besonders deutlich in der sinnreichen Anwendung des Benzoylchlorids. Schotten und Baum hatten die Wahrnehmung gemacht, dass die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Coniin auch in wässriger Lösung vor sich geht<sup>4)</sup>, und Baum hatte daraufhin eine sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2593.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1419.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 2549.

bequeme Methode zur Darstellung von Hippursäure gegründet<sup>1)</sup>. Baumann, in dessen Laboratorium Baum seine in Berlin begonnenen Untersuchungen fortgesetzt hatte, erkannte die vielseitige Anwendbarkeit dieser Reaction und hat aus ihr eine Methode abgeleitet, mit der er nicht allein Amingruppen, sondern auch Hydroxyle angreifen konnte, um aus complicirten Gemischen die gesuchten Verbindungen als gut krystallisirende Benzoylderivate herauszuholen. So konnte Baumann die unlöslichen Benzoyl ester des Traubenzuckers, des Rohrzuckers, des Glycosamins, des Glycerins darstellen und zum Nachweis der betreffenden Stoffe verwerthen<sup>2)</sup>. Besonders fruchtbar erwies sich diese Methode bei der Untersuchung auf Diamine. Mit ihrer Hilfe gelang es Baumann und Udranszky, den überraschenden Nachweis zu führen, dass die von Brieger entdeckten Fäulnissbasen: Cadaverin und Putrescin bei Cystinurie im Darm gebildet werden, um von hier resorbirt in den Harn überzugehen<sup>3)</sup>. Bis jetzt ist das Räthsel des Zusammenhanges zwischen Cystinurie und Diaminbildung noch nicht gelöst — vielleicht werden die von Baumann entdeckten Erscheinungen einst über diese eigenthümliche Veränderung des Stoffwechsels Licht verbreiten.

Neben diesen, weit ausgedehnten Arbeiten, welche uns Baumann in jahrelanger beharrlicher Verfolgung eines Ideenganges zeigen, finden wir einzelne, mehr gelegentlich ausgeführte Untersuchungen, wie die Analyse eines Termitennestes<sup>4)</sup>, Beobachtungen über den chemischen Mechanismus der Oxydation<sup>5)</sup>, durch welche Hoppe-Seyler's Ansichten über die Activirung des Sauerstoffs gestützt wurden, und endlich eine kritische Abhandlung über den von Loew und Bokorny erbrachten »Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens«, in welcher die Ansichten dieser Autoren in überzeugender Weise widerlegt wurden<sup>6)</sup>.

Es bleibt uns noch übrig, einer der wichtigsten Entdeckungen Baumann's zu gedenken, der Auffindung des organisch gebundenen Jods in der Schilddrüse<sup>7)</sup>. Das »Jodothyrin« (Thyrojodin) wurde von Baumann im Verein mit seinen Schülern Roos und Goldmann als derjenige Bestandtheil der Schilddrüse charakterisirt, dem die therapeutischen Wirkungen dieses Organs zuzuschreiben sind<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Z. 9, 465.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 3218. — Diez, Z. 11, 472. — Wedenski, Z. 13, 66.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 2744. Z. 13, 562; 15, 77.

<sup>4)</sup> Sitzungsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaft zu Berlin. 1882, 20.

<sup>5)</sup> Z. 5, 244; diese Berichte 16, 2146; 17, 283.

<sup>6)</sup> Pflüger's Archiv 29, 400. <sup>7)</sup> Z. 21, 319, 481; 22, 1.

<sup>8)</sup> Münchener medicinische Wochenschrift 1896, No. 14 und 47.

Man durfte erwarten, dass diese Entdeckung der Ausgangspunkt neuer glänzender Untersuchungen Baumann's sein würde, wie es die Auffindung der gepaarten Schwefelsäuren und der Mercaptursäuren gewesen ist. Diese Hoffnung ist leider nicht in Erfüllung gegangen — Baumann wurde inmitten solchen vielverheissenden Schaffens seiner Wissenschaft entrissen. Andere müssen sein Werk vollenden und den Weg wandeln, den er gebahnt hat.

Die reichen Erfolge Baumann's, die in dieser kurzen Darstellung nur angedeutet werden konnten, geben uns eine Vorstellung davon, was die Wissenschaft durch den allzufrühen Tod dieses Mannes verloren hat. Und doch lässt sich die Gesamtheit seines Wirkens nicht annähernd nach den Ergebnissen seiner wissenschaftlichen Arbeiten schätzen. Der Einfluss, den diese edle Persönlichkeit als Vorbild für Andere ausgeübt hat, ist nicht zu ermessen. Allen, die ihm nahetraten, musste es als ein erstrebenswerthes Ziel erscheinen, so zu denken und so zu schaffen, wie er.

A. Kossel.

#### Verzeichniss der Arbeiten von E. Baumann.

1872. Ueber einige Vinylverbindungen. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde der Naturwissenschaft unter dem Präsidium von Dr. F. Hoppe-Seyler, o. Prof. d. angew. Chemie an d. Univ. Tübingen. 22 Seiten 8°, Tübingen (Laupp) 1872.
1873. Ueber die Addition von Cyanamid. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 167, 83.  
Ueber die Addition von Cyanamid. *Diese Berichte* 6, 1371.  
E. Baumann und F. Hoppe-Seyler. Ueber Methylhydantoin-säure. *Diese Berichte* 7, 84.
1874. Weitere Beiträge zur Bildung der Methylhydantoin-säure. *Diese Berichte* 7, 237.  
Ueber eine Synthese des Dicyandiamidins. *Ebenda* 446.  
Ueber eine Verbindung von Sarkosin und Guanidin. *Ebenda* 1151.  
Ueber Dicyandiamidin. *Ebenda* 1766.
1875. Ueber die Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid und über die Verbindung desselben mit Chlorsilber. *Diese Berichte* 8, 26.  
— und J. von Mering. Ueber das Verhalten des Sarkosins im Organismus. *Ebenda* 584.  
Ueber eine neue Bildungsweise von Biuret. *Ebenda* 708.  
Ueber das Vorkommen von Brenzcatechin im Harn. *Archiv f. d. ges. Physiologie* 12, 63.  
— Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Harn. *Ebenda* 69.  
— Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. *Ebenda* 13, 285.

1876. Ueber Sulfosäuren im Harn. Diese Berichte 9, 54.  
 Ueber  $\alpha$ -Kresylschwefelsäure. Ebenda 1339.  
 Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren der Phenole. Ebenda 1715.  
 R. v. d. Velden und —. Zur Kenntniss des Verhaltens der Terpene im Organismus. Ebenda 1746.  
 — und E. Herter. Ueber das Verhalten der Phenole im Thierkörper. Ebenda 1747.  
 Ueber das Vorkommen von Brenzcatechin im Harn. P. A. 12, 63.  
 Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Harn (vorläufige Mittheilung). Ebenda 69.  
 E. Gergens und —. Ueber das Verhalten des Guanidins, Dicyandiamidins und Cyanamids im Organismus. Ebenda 205.  
 Ueber gepaarte Schwefelsäuren im Organismus. P. A. 13, 285.
1877. Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern. Diese Berichte 10, 685.  
 Zur Kenntniss der Phenole. Ebenda 6.  
 Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers. Z. 1, 60.  
 Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. Ebenda 70.  
 — und E. Herter. Ueber die Synthese von Aetherschwefelsäuren und das Verhalten einiger aromatischer Substanzen im Thierkörper. Ebenda 244–269.
1878. Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole. Diese Berichte 11, 1907.  
 Ueber die Aetherschwefelsäuren der Phenole. Z. 2, 335–349.  
 A. Christiani und —. Ueber den Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Organismus. Ebenda 350–357.  
 Die synthetischen Prozesse im Thierkörper. Berlin, Hirschwald 1878.
1879. Ueber die Bildung der Hydroparacoumarinsäure aus Tyrosin. Diese Berichte 12, 1450.  
 — und L. Brieger. Ueber die Entstehung von Kresolen bei der Fäulniss. Z. 3, 149.  
 — und C. Preusse. Zur Kenntniss der Oxydationen und Synthesen im Thierkörper. Ebenda 156.  
 — Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper und bei der Fäulniss. Ebenda 250.  
 — und L. Brieger. Ueber Indoxylschwefelsäure, das Indican des Harns. Ebenda 254.  
 — und L. Brieger. Zur Kenntniss des Parakresols. Diese Berichte 12, 804.  
 — und Ferd. Tiemann. Zur Constitution des Indigos. Ebenda 1098.  
 — und —. Zur Constitution des Indigos. II. Mittheilung. Ebenda 1192.  
 — und C. Preusse. Ueber Bromphenylmercaptursäure. Ebenda 306.  
 — und C. Preusse. Ueber die dunkle Farbe des Carbolharns. Arch. f. Anat. u. Phys. 1879, 245.

1880. Zur Kenntniss der aromatischen Producte des Thierkörpers. Diese Berichte 18, 279.  
 — und Ferd. Tiemann. Ueber indigweiss- und indoxylschwefelsaures Kalium. Ebenda 408.
- (177) Weitere Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers No. 1—4. Z. 4, 304—321.  
 — und C. Præusse. Zur Geschichte der Oxydationen im Thierkörper. Ebenda 455—458.
1881. Zur Kenntniss des activen Sauerstoffs. Z. 5, 244.  
 — und C. Præusse. Zur Kenntniss der synthetischen Prozesse im Thierkörper. Ebenda 309.
1882. Zur Kenntniss der Phenylmercaptursäure, des Cystins und des Serins. Diese Berichte 15, 1731.  
 Ueber den Nachweis und die Darstellung von Phenolen und Oxysäuren aus dem Harn. Z. 6, 183.  
 Chemische Untersuchung von Bruchstücken eines von Hrn. Reuleaux aus Australien mitgebrachten Ameisen- oder Termiten-Nestes. Sitzber. d. Kgl. Preuss. Akademie d. Wiss. z. Berlin. 1882. 20.  
 Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens. P. A. 29, 1882, 400.
1883. Zur Kenntniss des activen Sauerstoffs. Diese Berichte 16, 2146.  
 Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers. Z. 7, 282.  
 Zur Kenntniss der aromatischen Substanzen des Thierkörpers. Ebenda 553.  
 — — und Schotten C. Ueber das Ichthyol. Monatshefte f. prakt. Dermatologie 2, 257—262. Diese Berichte 17, 176 Ref.
1884. Ueber die Bildung der Mercaptursäuren im Organismus und ihre Erkennung im Harn. Z. 8, 190.  
 Zur Frage der Jodbestimmung im Harn. Ebenda 282.  
 Ueber Cystin und Cystein. Ebenda 299.  
 Zur Oxydation des Kohlenoxyds durch Luft und feuchten Phosphor. Diese Berichte 17, 283.
1885. Ueber Abkömmlinge der Brenztraubensäure. Diese Berichte 18, 258.  
 Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit den Mercaptanen. Ebenda 883.
1886. Die aromatischen Verbindungen im Harn und die Darmfäulniss. Z. 10, 123.  
 Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen. Diese Berichte 19, 2803.  
 Ueber Disulfone. Ebenda 2806.  
 Ueber eine einfache Methode der Darstellung von Benzoesäureestern. Ebenda 3218.  
 R. Escalès und —. Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren. Ebenda 1787.  
 R. Escalès und —. Ueber einige Disulfone. Ebenda 2814.

1888. Goldmann, E. und —. Zur Kenntniss der schwefelhaltigen Verbindungen des Harns. Z. 12, 254.  
 L. v. Udranszky und —. Das Benzoylchlorid als Reagens. Diese Berichte 21, 2744.  
 — und —. Ueber die Identität des Putrescins und des Tetramethylen-diamins. Ebenda 2988.
1889. E. Fromm und —. Ueber Thioderivate der Ketone. Diese Berichte 22, 1035.  
 — und —. Ueber Thioderivate der Ketone. Ebenda 2592.  
 — und —. Ueber Thioaldehyde. Ebenda 2600.  
 Udranszky, L. v. und —. Ueber das Vorkommen von Diaminen, sogenannten Ptomainen, bei Cystinurie. Z. 13, 562.
1890. — und Kast, A. Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Constitution u. physiol. Wirkung bei einigen Sulfonen. Z. 14, 52.  
 Ueber Thioaldehyde. Diese Berichte 23, 60.  
 — und Camps, R. Ueber Thioaldehyde. Ebenda 69.  
 Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyde. Ebenda 1869.
1891. — — und Fromm, E. Die Isomerie der Thioaldehyde. Diese Berichte 24, 1419.  
 — — und — —. Die Thioderivate des Benzaldehyds. Ebenda 1431.  
 — und —. Ueber aromatische Thioaldehyde. Ebenda 1441.  
 — und —. Die Trithioderivate des Acetaldehyds und der polymere Thioformaldehyd. Ebenda 1457.  
 Ueber die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester. Ebenda 2272.  
 — und Fromm, E. Die Thioderivate des Furfurols. Ebenda 3591.  
 — und Klett, M. Ueber Stilben, Thionessal und Tolallylsulfür. Ebenda 3307.  
 Udranszky, L. v. und —. Weitere Beiträge zur Kenntniss der Cystinurie. Z. 15, 77.  
 Wolkow, M. und —. Ueber das Wesen der Alkaptonurie. Ebenda 228.
1892. Ueber die Bestimmung der Homogentisinsäure im Alkapton-Harn. Z. 16, 268.
1893. Ueber die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde. Diese Berichte 26, 2074.  
 — und G. Walter. Ueber verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone. Ebenda 1124.  
 Zur Frage der Aetherschwefelsäure-Ausscheidung bei Cholera-kranken. Z. 17, 511.  
 Zur Abwehr. Ebenda 536.
1894. Ueber die Bindung des Schwefels im Eiweiss. Virchow's Archiv 188, 560.  
 — und Fränkel, S. Ueber die Synthese der Homogentisinsäure. Z. 20, 219.

1895. Ueber die schwefelhaltigen Derivate der Eiweisskörper und deren Beziehungen zu einander. Ebenda 583.  
 — und Schmitz, P. Ueber *p*-Jodphenylmercaptursäure. Ebenda 586.  
 — und Fromm, E. Ueber einige Derivate des Thiophens. Diese Berichte 28, 890.  
 — und —. Ueber die Thioderivate der Ketone. Ebenda 895.  
 — und —. Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon. Ebenda 907.  
 — und Kossel, A. Zur Erinnerung an Felix Hoppe-Seyler. Z. 21 (auch Berichte 28, R. 1147).  
 Ueber das normale Vorkommen von Jod im Thierkörper [I. Mittheilung]. Z. 21, 319.  
 — und E. Roos. Ueber das normale Vorkommen des Jods im Thierkörper [II. Mittheilung]. Ebenda 481.
1896. Ueber den Jodgehalt der Schilddrüsen von Menschen und Thieren [III. Mittheilung]. Z. 22, 1.  
 Ueber das Thyrojodin. Münchn. Med. Wochenschrift 1896. No. 14.  
 — und E. Goldmann. Ist das Jodothyrin (Thyrojodin) der lebenswichtige Bestandtheil der Schilddrüse? Ebenda No. 47.
1897. — und E. Fromm. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte organische Verbindungen. — Disulfid der Thiobenzoylthioessigsäure. Diese Berichte 30, 110.

#### Abkürzungen.

- »P. A.«: Archiv für die gesammte Physiologie, herausgeg. v. Pflüger.  
 »Z.«: Zeitschrift für physiologische Chemie.

## FRIEDRICH STOHMANN.

Am 1. November 1897 verschied nach kurzer Krankheit im 65. Lebensjahre Friedrich Stohmann, ordentlicher Honorarprofessor an der Universität Leipzig. Durch seinen Tod verliert die technische und die Agriculturchemie, und nicht minder die allgemeine Chemie, einen ausgezeichneten Vertreter und unermüdeten Arbeiter; insbesondere verliert die deutsche chemische Wissenschaft in ihm den einzigen Forscher, der sich in unserem Vaterlande zur Zeit systematisch an der experimentellen Entwicklung der Thermochemie betheiligt hat.

Die persönliche und wissenschaftliche Entwicklung Stohmann's zeigt in sehr bemerkenswerther Weise, wie trotz der Beschäftigung mit verschiedenen Gebieten der angewandten Chemie, die äusserlich gesprochen stets seinen Beruf gebildet haben, er nie versäumt hat, sich den Blick für die allgemeinen Fragen frei zu halten. Schon in seinen ersten Abhandlungen lässt sich diese doppelte Seite seines wissenschaftlichen Wesens erkennen: nach einer 1858 gedruckten Analyse der Pulver- und Wühl-Erde aus Ostfriesland, die seine erste Veröffentlichung bildet, erscheint im folgenden Jahre eine (mit Henneberg gemeinsam ausgeführte) Studie über das Verhalten der Ackererde gegen Ammoniak und Ammoniaksalze, in welcher das jetzt noch nicht genügend gelöste Problem der Bodenabsorption in systematisch sehr anerkennenswerther Weise und nicht ohne den Ausblick auf allgemeine Fragen behandelt wird. Und die wissenschaftlichen Sorgen seiner letzten Lebenstage waren gleichförmig getheilt zwischen der Redaction seiner 36. Abhandlung über die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen und der Vollendung eines wichtigen technischen Gutachtens über ein mehrere Millionen betragendes Object.

Friedrich Carl Adolf Stohmann wurde am 25. April 1832 zu Bremen als Sohn eines Kaufmanns geboren. Von seinem Vater für den praktischen Beruf bestimmt, empfing er von seiner Mutter die Richtung auf allgemeinere Interessen. Durch einen Zufall wurde er als zwölfjähriger Knabe in Vorlesungen geführt, welche ein Dr. Sonnenberg für Erwachsene über Gegenstände der Physik und Chemie hielt,

und hierbei erwachte seine Neigung für die Naturwissenschaften, welche sein weiteres Leben bestimmt hat.

Da um dieselbe Zeit der Vater in Folge besonderer Verhältnisse Haupteigenthümer einer chemischen Fabrik zu Neusalzwerk geworden war, so hatte er von seinem Standpunkte aus gegen den Entschluss seines Sohnes, Chemiker zu werden, nichts einzuwenden, und verlangte nur von ihm, dass er alle praktischen Arbeiten in der Fabrik persönlich durchmachen solle, um sie hernach um so besser leiten zu können. Zu dieser praktischen Arbeit, der sich der junge Chemiker mit einem für seine körperliche Entwicklung fast zu grossen Eifer hingab, trat noch in den freien Stunden ein nicht minder eifriges, privates Studium der erreichbaren chemischen Lehrbücher, und der experimentellen Chemie, bei dem ihm der chemische Leiter des Werkes, Römer, behülflich war. Ungewöhnlich gut mit chemischen Vorkenntnissen ausgerüstet, bezog er Ostern 1851 die Universität Göttingen, wo er unter Wöhler's Leitung schnelle Fortschritte machte. Er trat zu seinem Lehrer in ein näheres, fast freundschaftliches Verhältniss, und hat ihm immer das lebendigste und dankbarste Andenken bewahrt.

Im gleichen Jahre empfing Stohmann einen anderen Eindruck, der bestimmend für sein Leben werden sollte. Er hatte im Herbste dieses Jahres seinen Vater zu einem Besuche der ersten Weltausstellung nach London begleitet, und von der englischen Industrie so grosse Eindrücke mitgenommen, dass er es für nothwendig zu seiner Ausbildung hielt, sie möglichst eingehend zu studiren. Er siedelte deshalb nach 4 Semestern von Göttingen nach London über, und trat dort in das College of Chemistry ein, das eben seine kurze glänzende Blüthe durch A. W. Hofmann's alles begeisternde und hinreissende Thätigkeit erlebte.

Stohmann muss, obwohl er noch nichts veröffentlicht hatte, schon damals sich als ungewöhnlich begabter Chemiker ausgezeichnet haben, denn wir finden ihn bald als Assistenten Graham's an der damaligen University of London (dem jetzigen University College) wieder, in welcher Stellung er bis zu Graham's Ernennung zum Münzmeister und dessen Aufgeben der Professur im Mai 1855 verblieb.

Schon während dieser Zeit waren Meinungsverschiedenheiten zwischen Friedrich Stohmann und seinem Vater entstanden. Während der »praktisch« denkende Kaufmann der Meinung war, sein Sohn habe genug Chemie gelernt, um ihm die Sorge um die chemische Fabrik abzunehmen, war im Sohne immer leidenschaftlicher der Wunsch nach freier wissenschaftlicher Entwicklung hervorgetreten. Eine Art Ausgleich wurde dadurch erreicht, dass der Sohn auf weitere Geldunterstützung durch den Vater verzichtete. Froh der erlangten Frei-

heit, vertauscht er gern seine bequeme Wohnung mit einem Dachstübchen, und als im theuren London das Leben von dem kärglichen Assistentengehalt gar zu knapp wurde, begann er eine Thätigkeit, die er bis zu seinem Lebensende — vielleicht nicht immer zum Vortheil seiner wissenschaftlichen Arbeiten — nicht wieder unterbrochen hat: die Uebersetzung, bezw. Bearbeitung fremdsprachiger Werke.

Zunächst hatte er sich Gregory's damals sehr geschätzte *Outlines of organic Chemistry* ausersehen, und unter grosser Anstrengung — die literarische Arbeit ist ihm zeitlebens nur mühsam von der Hand gegangen — hatte er die deutsche Uebersetzung fast vollendet. Da erschien wie ein Blitz aus heiterem Himmel die Nachricht, dass eine andere deutsche Uebersetzung desselben Werkes bereits im Erscheinen begriffen sei, und die ganze Mühe, das Ergebniss zahlreicher geopferter Freistunden und Nächte, war vergeblich.

Stohmann liess sich dies Missgeschick nicht zur Warnung dienen, sondern unternahm alsbald eine ähnliche Arbeit, die Uebersetzung von Muspratt's technischer Chemie, deren erste Lieferungen eben in englischer Sprache erschienen waren. Die materiellen Ergebnisse seiner Arbeiten sicherte er sich durch einen Verlags-Contract — den ersten, den er abgeschlossen hat, — mit dem Braunschweiger Verleger M. Bruhn (Firma C. A. Schwetschke und Sohn in Braunschweig). Nach zwei Richtungen sollte dieser Schritt bestimmend für Stohmann's Leben werden. Einmal hat die Arbeit an »Muspratt« ihn von nun ab durch sein ganzes Leben begleitet. Schon die Uebersetzung der ersten Auflage gestaltete sich bald genug zu einer Umarbeitung, da der gewissenhafte Mann die Verantwortung für die mannigfaltigen Unrichtigkeiten des Originals nicht übernehmen mochte. Die späteren Auflagen des grossen Werkes enthalten vom englischen Original nicht viel mehr als den Namen des ursprünglichen Verfassers auf dem Titelblatt, dagegen ist in ihnen eine Fülle eigener Arbeit des Herausgebers aufgespeichert. Dieses Werk ist es auch, welches Stohmann's Namen in die weitesten Kreise getragen hat.

Die zweite Folge des Unternehmens war eine persönliche Beziehung zwischen Autor und Verleger, die sich bei der späteren Uebersiedelung des ersteren nach Braunschweig mehr und mehr herzlich gestaltete und in der Verlobung und Verheirathung Stohmann's mit der Tochter seines Verlegers, Charlotte Bruhns, gipfelte. Doch bis zu diesem in das Jahr 1858 fallenden Höhepunkte persönlichen Glückes und auch hernach waren schwere Jahre zu überwinden.

Nach dem Scheiden aus der Stellung bei Graham arbeitete Stohmann noch kurze Zeit praktisch in einer chemischen Fabrik bei Newcastle und gab dann dem Drängen seines Vaters um Heim-

kehr und Uebernahme der Fabrik nach. Mit einem kurzen Aufenthalt in Paris traf er in Nensalzwirk ein, und übernahm die Leitung der Fabrik.

An diese Zeit hat Stohmann später nur ungern zurückgedacht. Widerwärtigkeiten aller Art verbitterten ihm die widerwillig übernommene Thätigkeit; dazu kamen schwere geschäftliche Schädigungen, die mit der Aufgabe der Fabrik und dem Verluste des väterlichen Vermögens endeten. Stohmann siedelte nach Braunschweig über, zunächst allein auf den Erwerb aus seinen literarischen Arbeiten angewiesen; dazu trat dann eine nicht eben glänzend besoldete Stellung als Assistent an dem agriculturchemischen Laboratorium der Königl. Landwirthschaftsgesellschaft zu Celle. In diese Zeit fallen die ersten, oben erwähnten selbstständigen, bezw. gemeinsam mit Henneberg veröffentlichten Experimentaluntersuchungen Stohmann's, deren Zahl sich bald zu vermehren begann. Auch die literarischen Arbeiten mehrten sich; der ersten Auflage des »Muspratt« folgte alsbald die zweite, und neue Arbeiten, wie die Theilnahme an Schnee's Encyclopädie der Landwirthschaft und die mit Henneberg herausgegebenen Jahresberichte über die Fortschritte der Landwirthschaft, wurden unternommen, da der erweiterte Hausstand reichlichere Mittel beanspruchte. Erst die 1862 erfolgte Berufung nach Braunschweig zur Begründung einer agriculturchemischen Versuchsstation brachte in dieser Beziehung günstigere Verhältnisse, die auch in einer Vermehrung der selbstständigen Arbeiten ihren Ausdruck fanden.

Das akademische Nomadenleben führte Stohmann 1865 nach München, wo er zwar sehr angenehme persönliche Beziehungen, aber keine wissenschaftlichen Hilfsmittel fand, und in demselben Jahre weiter nach Halle, wo ihm, neben der Leitung der Versuchsstation, ein Lehramt für Agriculturchemie an der Universität übertragen wurde. Letzteres übernahm er mit besonderer Genugthuung, denn es war die Erfüllung seiner lebhaftesten Wünsche. In Halle entfaltete er eine so erfolgreiche Thätigkeit, dass ihm 1871 eine Berufung nach Leipzig zu Theil wurde. Er nahm sie mit Freuden an, da die neue Stellung ihm nahezu ideale Verhältnisse, die vollständige Freiheit zu rein wissenschaftlicher Forschung ohne jede Belastung mit halb-wissenschaftlicher Tagesarbeit, darbot. In dieser Stellung ist er dann 26 Jahre bis zu seinem Tode verblieben, und dieser Zeit gehört die volle Hälfte seiner wissenschaftlichen Arbeiten an.

Wie aus diesem Lebensgange sich ergibt, sind es zunächst Aufgaben aus der Landwirthschaft gewesen, welche ihn beschäftigt haben. Neben Analysen von Erdarten und Düngemitteln hat er über Vegetationsversuche in wässrigen Lösungen und mit in Torf absorbirten Nährsalzen, Düngeversuche, Düngercontrolle und Aehnliches eine grosse Anzahl von Arbeiten veröffentlicht, die sich durch Gewissenhaftigkeit

der Ausführung wie durch Schärfe der experimentellen Kritik ausgezeichneten. Grössere Bedeutung, als diese Arbeiten gewannen aber seine Untersuchungen über den Stoffwechsel, speciell der Wiederkäuer. Die von ihm und Henneberg 1860—1864 veröffentlichten zwei Bände »Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer«, sowie seine 1873 erschienenen »Biologischen Studien« sind grundlegend für die genaue Kenntniss des Stoffwechsels der landwirthschaftlich wichtigsten Thiere geworden und bilden einen entscheidenden Beitrag für die wissenschaftliche Begründung der Fütterungslehre.

Die in Leipzig mit grossen Hilfsmitteln unternommenen vertieften Stoffwechselstudien führten unsern Forscher unwiderstehlich zu immer allgemeineren Fragen; über die Stoffökonomie des Thierkörpers hinaus zu dessen Energieökonomie. Die Kenntniss der Oxydationswärmen der wichtigsten thierischen Nährstoffe beruhte bis vor anderthalb Decennien auf wenigen, ziemlich unvollkommenen Bestimmungen, und jeder ernsthafte Versuch, den hier auftauchenden Grundfragen näher zu treten, stiess alsbald an diese Schranke. Stohmann's Bemühungen, dieses Hinderniss zu überwinden, beginnen mit dem Jahre 1879, wo er die erste der langen Reihe thermochemischer Arbeiten veröffentlichte, die er ununterbrochen bis zu seinem Tode fortgeführt hat. Für die allgemeine Chemie wird man diesen Theil von Stohmann's Thätigkeit als den bedeutendsten und fruchtbringendsten ansehen haben.

Wie erwähnt, handelte es sich bei Stohmann's ersten thermochemischen Arbeiten um physiologische Fragen, insbesondere die Ermittlung der Oxydationswärme der wichtigsten Nährstoffe und Körperbestandtheile. Da die Wissenschaft zu jener Zeit noch über eine allgemeine und zuverlässige Methode für derartige Messungen, insbesondere an schwerverbrennlichen Körpern wie die Eiweissstoffe, nicht verfügte, so begann Stohmann mit der Ausarbeitung des von Frankland bei Gelegenheit seiner ersten derartigen Messungen angegebenen Verfahrens der Verbrennung mit Kaliumchlorat. Die Aufgabe, die Fehlerquellen der Methode auf ein leidliches Maass einzuschränken, war schwierig genug, und die 1879 (Journ. für prakt. Chem. 19, 115) veröffentlichte Abhandlung darüber lässt einen Theil der erforderlichen Arbeit deutlich erkennen. Die nächsten Jahre bringen eine grosse Zahl von Messungen nach diesem Verfahren; schon in diesen Arbeiten tritt die Neigung zu Tage, neben den Messungen der physiologisch wichtigen Stoffe solche auszuführen, welche die Beantwortung allgemeiner thermochemischer Fragen zum Gegenstande haben.

Eine erhebliche Verschiedenheit zwischen seiner Zahl für die Verbrennungswärme des Benzols und einer von Julius Thomsen angegebenen veranlasst um 1886 Stohmann zu eingehenden

Studien über die verschiedenen calorimetrischen Methoden. Die Kritik, die er nicht ohne Heftigkeit seinem Gegner zu Theil werden liess, hat er indessen auch auf die eigenen Arbeiten anzuwenden nicht versäumt. Das Ergebniss war, dass auch nach der weiteren Ausbildung und Durchbildung die Kaliumchloratmethode nicht immer zuverlässige Resultate giebt, sodass die Erträge siebenjähriger Arbeiten mit Fehlermöglichkeiten behaftet waren, die weiter gingen, als Stohmann sich gestatten wollte. Anstatt ihn niederzudrücken, feuerte ihn diese Erkenntniss zu neuen Anstrengungen an. Als die zuverlässigste von allen vorhandenen Methoden erkannte er die von Berthelot ausgebildete der »calorimetrischen Bombe«; er ging nach Paris, um die Handhabung des kostbaren Instrumentes von seinem Erfinder selbst zu erlernen, und richtete dann in Leipzig mit den reichlichen Mitteln, welche ihm die kgl. sächsische Regierung zur Verfügung stellte, ein mit allen Hilfsmitteln ausgestattetes thermochemisches Laboratorium ein. Dank der vielleicht durch das eben berichtete Erlebniss noch besonders gesteigerten Sorgfalt, mit welcher er die Technik des Verfahrens ausarbeitete und selbstständig verbesserte, hat Stohmann es dann so weit gebracht, dass die Methode in seinen Händen bald noch genauere Resultate gab, als der Erfinder selbst sie zu erhalten gewohnt war. Man darf sagen, dass die Genauigkeit von Stohmann's thermochemischen Messungen der letzten Zeit von Wenigen erreicht, von Niemandem übertroffen worden ist.

Ausser der Wiederholung seiner Messungen über die Verbrennungswärme der wichtigsten Nahrungsmittel und Körperbestandtheile hat Stohmann seine Arbeiten in dieser letzten Periode seines Schaffens nur noch durch allgemein wissenschaftliche Gesichtspunkte leiten lassen. Die Hauptergebnisse seiner Arbeiten sind folgende.

Die früheren Messungen der Verbrennungswärmen hatten im Allgemeinen ergeben, dass es sich um eine wesentlich additive Eigenschaft handelt: zwischen homologen Verbindungen bestanden constante Unterschiede, und isomere Verbindungen zeigten gleiche Werthe. Stohmann stand im Anfange seiner Arbeiten augenscheinlich unter der Vorstellung, dass diese Beziehungen allgemeiner Natur seien, und dass es sich wesentlich um die entsprechenden »Reihenconstanten« handelte. Indessen liess die inzwischen erheblich gesteigerte Genauigkeit der Messungen eine solche Auffassung nicht dauernd bestehen. Einerseits wichen die ersten Glieder der homologen Reihen von der Regel ab, und dann traten auch Unterschiede zwischen nahe verwandten Isomeren auf, die grösser waren, als die Versuchsfehler. Die Aufgabe war nun, für diese Abweichungen Gesetze aufzufinden. Von den hier vorhandenen Einzelergebnissen ist vielleicht das interessanteste der Parallelismus, welcher zwischen der Verbrennungswärme isomerer Säuren und ihrer elektrolytischen Dissociationscon-

stante besteht: beide werden gleichzeitig grösser und kleiner. Mir ist die Freude noch in lebhafter Erinnerung, mit welcher Stohmann mir seinerzeit die ersten Beispiele für diese ganz neue und unerwartete Beziehung vorführte, und welche sich bei jeder neuen Bestätigung, deren er später eine grosse Anzahl beibrachte, wieder erneuerte.

Weitere Ergebnisse von Interesse sind die grossen Unterschiede in der Verbrennungswärme alkylsubstituierter Ammoniake, je nachdem das Alkyl an Kohlenstoff oder Stickstoff tritt. Auch dürfen die von Stohmann entdeckten, charakteristischen, thermischen Erscheinungen erwähnt werden, welche die stufenweise Hydrirung cyclischer Verbindungen begleiten, wenn auch die von ihm versuchten hypothetischen Deutungen eher dem Gesetz der Vergänglichkeit unterliegen werden, als seine Messungen.

Die Gesammtheit dieser Beobachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass durch Stohmann's Messungen der constitutive Charakter der Verbrennungs- und Bildungs-Wärmen organischer Verbindungen sehr viel deutlicher und allgemeiner zu Tage trat, als vorher, und dass gleichzeitig Gesetzmässigkeiten in diesen constitutiven Abweichungen vom additiven Schema von ihm in mehreren wichtigen Fällen erkannt und nachgewiesen worden sind. Die Sicherung dieser Schlüsse war nur durch eine beträchtlich gesteigerte Genauigkeit in den thermochemischen Bestimmungen zu erreichen, und in dieser Beziehung hat Stohmann das Beste geleistet, was unserer Zeit erreichbar war.

Neben diesen wissenschaftlichen Experimentalarbeiten, für die er sich eine grössere Zahl geschickter und zuverlässiger Assistenten auszubilden verstanden hat, setzte Stohmann seine literarischen Arbeiten ununterbrochen fort. Der Leipziger Zeit gehören ausser der gemeinsam mit B. Kerl bearbeiteten vierten Auflage des Muspratt, bei der der Tod ihm die Arbeit aus der Hand nahm, noch ein Handbuch der Zuckerfabrication an, das drei Auflagen und mehrfache Uebersetzungen erlebte, ein Handbuch der Stärkefabrication, und ein kurz vor seinem Tode abgeschlossenes Werk über die Molkereiprodukte, das demnächst erscheinen wird. Mit der ihm eigenen Gewissenhaftigkeit hat sich Stohmann bis in seine letzten Tage dieser Thätigkeit hingeeben, und als ihm etwa vor einem Jahre das Schreiben mit der Feder schwer wurde, die Handhabung der Schreibmaschine erlernt, um seine Arbeit nicht unterbrechen zu müssen. Doch ist von ihm diese Thätigkeit zuletzt als schwere Last empfunden worden, und sie ist ihm gerade in letzter Zeit durch rücksichtslose Mahnungen an seine geschäftlichen Verpflichtungen noch schwerer gemacht worden.

Was endlich Stohmann's akademische Lehrthätigkeit anlangt, so darf nicht verschwiegen werden, dass trotz der grossen Freude

und Hingabe, mit der er gerade diese Seite der wissenschaftlichen Arbeit pflegte, ihm grössere Erfolge versagt blieben. Wer ihn in der Leipziger chemischen Gesellschaft, in der er als ein thätiges und treues Mitglied und mehrfach als erster Vorsitzender wirkte, über die Ergebnisse seiner Forschungen und gelegentlich auch über physiologische und technische Gegenstände hat sprechen hören, kann es nicht recht verstehen, warum trotz der Wärme des Vortrages und der inhaltlichen Trefflichkeit seine Vorlesungen nur wenig besucht waren; es scheint, dass gewisse Eigenthümlichkeiten des Sprachorganes mehr als billig störend empfunden wurden. Auch das Unterrichtslaboratorium, das er einige Jahre vor seinem Tode in Folge eines Umbaues aufzugeben sich veranlasst sah, war nicht reichlich besucht. Doch durfte Stohmann immerhin mit Stolz auf eine stattliche Anzahl von Schülern schauen, die er ausgebildet hatte, und von denen viele eine hervorragende Stelle in der Technik einnehmen.

In den letzten Jahren beschränkte sich Stohmann bezüglich des praktischen Unterrichts auf thermochemische Course, die von den Studirenden viel benutzt wurden, und in denen er die von ihm mit solcher Vollendung gehandhabte Technik der calorimetrischen Bombe lehrte.

So hat sich nach der bewegten ersten Hälfte der zweite Theil von Stohmann's Leben ruhig und verhältnissmässig glücklich vollzogen. Noch in Halle hatten ihn kurz hintereinander zwei schwere persönliche Schläge, der Verlust seines Kindes und seiner ersten Gattin, getroffen. Doch führte ihm ein freundliches Schicksal einige Jahre später seine zweite Gattin Alice, geb. Degener zu, die ihm das Verlorene reichlich ersetzte. Und wenn auch die nie ausbleibenden Reibungen und Unbehaglichkeiten des Lebens auf seine empfindliche und Unangenehmes nur schwer überwindende Natur zu Zeiten mehr als billig einwirkten, so durfte er im Kreise seiner Familie, zumal in den letzten Jahren, der Freude und Erquickung sicher sein.

Eine grosse und berechtigte Freude machte ihm im Jahre 1896 die Zuerkennung der grossen goldenen Liebigmedaille für seine Verdienste um die Agriculturchemie.

Stohmann's äussere Erscheinung entsprach seinem geistigen Wesen. Von kleiner Statur mit auffallend zierlich geformten Händen und Füssen, liess er auch an der leisen Sprache und den zurückhaltenden Bewegungen den vorwiegend nach Innen lebenden Gelehrten und peinlich genauen Experimentator erkennen. Was seinen Bekannten am auffälligsten entgegentrat, war der ganz ungewöhnliche Fleiss, mit dem er seinen Arbeiten nachging. Liebhabereien und Nebenbeschäftigungen zeitraubender Art waren ihm kein Bedürfniss; die Arbeit hingegen war ihm eines. Wie viel Mühe kostete es in

den letzten Jahren seiner Familie, ihn zu kurzem Ferienaufenthalt im Süden oder auf den Bergen zu bewegen; noch in seiner letzten Lebenszeit, als er sich schon nicht mehr ohne Hilfe ankleiden konnte, verbrachte er den grössten Theil des Tages am Schreibtisch. Mitten aus der Arbeit, nachdem er eben eine Darmerkrankung anscheinend überwunden hatte, nahm ein schneller Tod dem Uermüdlichen die Bürde der Arbeit, die er bis in sein fünfundsiebzigstes Lebensjahr getragen hatte, für immer ab.

W. Ostwald.

### Verzeichnis der Schriften F. Stohmann's.

#### Arbeiten über Ernährung der Pflanzen und über Düngung.

1. Untersuchungen v. Pulver- u. Wühl-Erde aus Ostfriesland; Journ. f. Landw. 1858, 271.
2. Ueber das Verhalten der Ackererde gegen Ammoniaksalze; Journ. f. Landw. 1859, 25 u. Ann. d. Chem. 107, 152.
3. Analysen v. Bodenarten aus der Weender Feldmark; Journ. f. Landw. 1859, 177.
4. Ueber die Bestimmung des spec. Gewichts von Kartoffeln und ähnlichen festen Körpern; Journ. f. Landw. 1859, 206.
5. Ueber einige Bedingungen der Vegetation (Versuche in wässrigen Lösungen); Journ. für Landw. 1861, 1.
6. Untersuchungen v. Düngemitteln u. Erdarten (in Verb. mit G. Kühn u. E. Schultze); Mitth. d. Ver. f. Land- u. Forstw. in Braunschweig 1862—76.
7. Düngungsversuche mit Rüben, Winterweizen u. Hafer; Mitth. d. Ver. f. Land- u. Forstw. in Braunschweig 1863—64.
8. Düngungsversuche mit Zuckerrüben; Mitth. d. Ver. f. Land- u. Forstw. in Braunschweig 1863—64.
9. Vegetationsversuche in wässrigen Lösungen; Landw. Vers.-Stat. 6, 347 u. Journ. f. Landw. 1864.
10. Vegetationsversuche mit absorbirten Nährstoffen; Landw. Vers.-Stat. 6, 424 u. Journ. f. Landw. 1864.
11. Bemerkungen u. Vorschläge zu Düngungs- u. Vegetations-Versuchen; Landw. Vers.-Stat. 7, 25.
12. Ueber das Stassfurter Abraumsalz; Zeitschr. d. Landw. i. Baiern 165, 438.
13. Ueber Düngereontrolle; Landw. Vers.-Stat. 8, 90.
14. Untersuchungsmethoden der künstlichen Düngstoffe; Landw. Vers.-Stat. 8, 404.
15. Neue Düngstoffe; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 56.
16. Untersuchungen v. Kalisalzen; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 159.
17. Ueber Knochenmehl; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 167.
18. Ueber Düngerhandel; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 199.

19. Eine neue Methode zur Verhütung der Kartoffelkrankheit; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 264.
20. Ueber Braunkohlenasche; Zeitschr. Prov. Sachs. 1867, 55.
21. Ueber das Süvern'sche Verfahren der Reinigung u. Desinfection der Abflusswässer; Zeitschr. Prov. Sachs. 1867, 18.
22. Ueber Wesen u. Bedeutung der künstlichen Düngstoffe; Zeitschr. Prov. Sachs. 1867, 146 u. 177.
23. Ueber den Düngerhandel im Jahre 1867; Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 88.
24. Guanoverfälschung; Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 296 u. 326.
25. Süven'scher Desinfectionschlamm; Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 337.
26. Die Verbreitbarkeit der Nährstoffe im Boden. Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 360.
27. Düngungsversuche; ausgef. 1866 u. 1868. Zeitschr. Prov. Sachs. 1869, 137.
28. Ueber Phosphoritdüngung; Zeitschr. Prov. Sachs. 1870, 107.
29. Ueber den Düngerhandel der Prov. Sachsen in den Jahren 1868 u. 1869; Zeitschr. Prov. Sachs. 1870, 109.
30. Ueber Bestehorn's zuckerreichste Rübe; Zeitschr. Prov. Sachs. 1870, 335.
31. Ueber den Verkauf v. sog. aufgeschl. Guano; Zeitschr. Prov. Sachs. 1870, 181.
32. Ueber Gähren des Knochenmehls; Zeitschr. Prov. Sachs. 1872, 182.
33. Wasserreinigung durch Magnesia; Glaser's Ann. 1884, 105 u. Br.- u. Hopf.-Zig. 43, 215.

#### Untersuchungen auf dem Gebiete der Ernährungslehre.

34. Ueber das Erhaltungsfutter volljährigen Rindviehes (in Verb. m. Henneberg); Journ. f. Landw. 1859, 314.
35. Fütterungsversuche mit Ochsen, betr. das Verhalten der Rübenmelasse als Futtermittel u. Verdaulichkeit der Holzfaser; Journ. f. Landw. 1860, 385.
36. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, I. Bd. (in Verb. mit Henneberg); Braunschweig, Vieweg 1860.
37. Untersuchung verschiedener Heusorten; Journ. f. Landw. 1861, 591.
38. Untersuchungen von Futtersorten (in Verb. mit G. Köhn und E. Schultze); Mitth. d. Ver. f. Land- u. Forstw. Braunschw. 1862—76.
39. Ueber die Ausnützung der Futterstoffe durch das volljährige Rind u. über die Fleischbildung im Körper desselben (in Verb. m. Henneberg u. Rautenberg); Landw. Vers.-Stat. 6, 61.
40. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung des Wiederkäuers, II. Bd. (in Verb. m. Henneberg); Braunschweig, Vieweg 1864.
41. Ueber die Bestimmung v. Hippursäure, Harnstoff u. Kochsalz im Harn der Pflanzenfresser (in Verb. m. Henneberg u. Rautenberg); Ann. d. Chem. 124, 181.
42. Fütterungsvers. mit Frankenhammeln, ausg. 1862—63; Mitth. d. Ver. f. Land- u. Forstw. Braunschweig 1865 u. Journ. f. Landw. 1865.

43. Fütterung mit South-Down-Merino u. Merinohammeln; Journ. f. Landw. 1865 Beilage.
44. Gehalt der ungew. Wolle an Wollschmutz u. Fett; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 5.
45. Braunheu aus Cichorienblättern; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 24.
46. Palmkuchen; Zeitschr. Prov. Sachs. 1866, 177 u. 201.
47. Ueber die Bereitung eines schmackhaften Brodes aus Mischungen v. Roggenmehl u. Hülsenfrüchten; Zeitschr. Prov. Sachs. 1867, 145.
48. Erdnussölkuchen; Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 57.
49. Ueber einige Vorgänge der Ernährung des Milch producirenden Thieres; Zeitschr. Prov. Sachs. 1868, 176; 1869, 201; 1870, 69; 1871, 210.
50. Ueber Knochenbrüchigkeit erzeugendes Heu; Prov. Sachs. 1869, 9.
51. Ueber die Ausnutzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Fatters durch Wiederkäuer; Zeitschr. Prov. Sachs. 1869, 269.
52. Stickstoffausscheidungen der Milch producirenden Ziege; Landw. Vers.-Stat. 11, 205.
53. Ausnutzung der Eiweissstoffe beim Verdauungsprocess der Wiederkäuer; Landw. Vers.-Stat. 11, 401.
54. Umsatz der Eiweissstoffe im Körper des Wiederkäuers; Landw. Vers.-Stat. 12, 396.
55. Ueber die Stickstoffbestimmung im Harn der Wiederkäuer; Zeitschr. f. Biol. 7, 1871, 330.
56. Ausnutzung der Futterstoffe durch verschiedene Thierarten; Landw. Vers.-Stat. 13, 29.
57. Fettbildung im Körper der Thiere, speciell in der Milchdrüse der weiblichen Thiere unter Annahme der Eiweisszersetzung; Landw. Vers.-Stat. 13, 38 u. 64.
58. Wasserbestimmung des Respirationsapparats; Landw. Vers.-Stat. 19, 81.
59. Nachschrift hierzu; Landw. Vers.-Stat. 19, 159.
60. Biologische Studien; Braunschweig, Vieweg 1873.
61. Ueber die quantitative Bestimmung der freien Säuren in pflanzlichen Fetten; Journ. f. pract. Chem. 24, 506.
62. Ueber die Bedeutung der Cellulosegährung für die Ernährung der Thiere (in Verb. m. Henneberg); Zeitschr. f. Biol. 3, 1885, 613.

#### Thermochemische Untersuchungen.

63. Ueber eine calorimetrische Methode; Journ. f. prakt. Chem. 19, 115.
64. Wärmewerthe der wichtigsten Nährstoffe u. Körperbestandtheile; Landw. Jahrb. 1884, 13, 513.
65. Verbrennungswärme der Fette, Eiweissstoffe und Kohlenhydrate; Journ. f. prakt. Chem. 31, 273.
66. Ueber die spec. Wärme u. Schmelzwärme der Myristinsäure u. der Laurinsäure; Journ. f. prakt. Chem. 32, 80.
67. Ueber die Verbrennungswärme der Laurinsäure u. der Myristinsäure; Journ. f. prakt. Chem. 32, 93.
68. Ueber die Verbrennungswärme der Säuren der Fettsäurereihe; Journ. f. prakt. Chem. 32, 407.

69. Ueber die thermochemischen Beziehungen der Säuren u. Alkohole der Fettsäurereihe: Journ. f. prakt. Chem. 32, 420.
70. Ueber den Wärmewerth des Benzols; Journ. f. prakt. Chem. 33, 241.
71. Ueber den Wärmewerth der Oxybenzole; Journ. f. prakt. Chem. 33, 464.
72. Entgegnung zur Abhandlung des Hrn. Thomsen; Journ. f. prakt. Chem. 33, 568.
73. Schlusswort zur Polemik mit Hrn. Thomsen; Journ. f. prakt. Chem. 34, 55.
74. Ueber den Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen; Journ. f. prakt. Chem. 33, 470.
75. Ueber den Wärmewerth der Homologen des Phenols; Journ. f. prakt. Chem. 34, 311.
76. Ueber den Wärmewerth der Methylgruppen in den homologen Phenolen; Journ. f. prakt. Chem. 34, 326.
77. Ueber Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Entgegnung an Hrn. Jul. Thomsen; Ber. 20, 2063.
78. Ueber den Wärmewerth der Aether der Phenolreihe; Journ. f. prakt. Chem. 35, 22.
79. Ueber den Wärmewerth der Homologen des Benzols; Journ. f. prakt. Chem. 35, 40.
80. Zur weiteren Beleuchtung der Untersuchungen des Hrn. Jul. Thomsen; Journ. f. prakt. Chem. 35, 136.
81. Ueber den Wärmewerth der Benzoylverbindungen; Journ. f. prakt. Chem. 36, 1.
82. Ueber die Beziehungen der nach verschiedenen Methoden ermittelten Verbrennungswärmen organischer Verbindungen; Journ. f. prakt. Chem. 36, 131.
83. Ueber den Wärmewerth weiterer Benzoylverbindungen; Journ. f. prakt. Chem. 36, 353.
84. Ueber die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke; Journ. f. prakt. Chem. 39, 503.
85. Ueber die Verbrennungswärme des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe; Journ. f. prakt. Chem. 40, 77.
86. Ueber den Wärmewerth der Carbonsäuren der aromatischen Reihe; Journ. f. prakt. Chem. 40, 128.
87. Ueber den Wärmewerth der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- u. Malein-Säure; Journ. f. prakt. Chem. 40, 202.
88. Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols u. fester Methyläther; Journ. f. prakt. Chem. 40, 341.
89. Zur Abwehr (gegen Osipoff); Journ. f. prakt. Chem. 41, 574.
90. Ueber die Beziehungen der Wärmewerthe der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe; Journ. f. prakt. Chem. 42, 248.
91. Ueber die Fette und einige Fettsäuren; Journ. f. prakt. Chem. 42, 361.
92. Ueber die Hydrirung geschlossener Ringe; Journ. f. prakt. Chem. 43, 1: 43, 538; 45, 475; 48, 447.
93. Ueber den Wärmewerth der Nahrungsbestandtheile und deren Derivate; Journ. f. prakt. Chem. 44, 336.
94. Ueber den Wärmewerth v. Kohlenhydraten, mehrsüßigen Alkoholen u. Phenolen; Journ. f. prakt. Chem. 45, 305.

- Isomere Allyl- u. Propenyl-Verbindungen; Journ. f. prakt. Chem. 46, 530.
96. Ueber den Wärmewerth der aliphatischen Säuren; Journ. f. prakt. Chem. 49, 99.
97. Ueber die thermischen Vorgänge bei der Bildung einiger Aminosäuren u. Nitrile; Journ. f. prakt. Chem. 49, 483.
98. Ueber den Wärmewerth des Glykogens; Journ. f. prakt. Chem. 50, 385.
99. Ueber den Wärmewerth isomerer Säuren v. der Zusammensetzung  $C_7H_8O_3$  u.  $C_9H_8O_3$ ; Journ. f. prakt. Chem. 50, 388.
100. Ueber den Wärmewerth der Amide u. der Anilide einbasischer Säuren; Journ. f. prakt. Chem. 52, 59.
101. Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen u. der Anisursäure; K. sächs. Ges. d. Wissensch. 1895, 375.
102. Ueber den Wärmewerth der Bestandtheile der Nahrungsmittel; Zeitschr. Biol. 31, 364.
103. Verbrennungswärme organischer Verbindungen; Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 29 6, 343; 10, 410.
104. Thermochemische Vorhersagung u. Erfahrung; K. sächs. Ges. d. Wissensch. 1891, 635.

**Publicationen betr. die landwirthschaftlichen Nebengewerbe.**

105. Encyclopädisches Handbuch der techn. Chemie (in Verb. m. Kerl), 8 Bde., 4 Aufl.; Braunschweig seit 1856.
106. Handbuch der Zuckerfabrication, 3 Aufl.; Berlin 1893.
107. Handbuch der Stärkfabrication; Berlin 1878.
108. Handbuch der techn. Chemie (in Verb. mit Engler), 2 Bände; Stuttgart 1872-74.

## CHRISTIAN WILHELM BLOMSTRAND.

Die Geschichte eines Gelehrten ist die  
Geschichte dessen, was er gelehrt hat.

A. W. Hofmann.

Vexiö in der schwedischen Provinz Smoland war in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts und ist noch heute ein kleines Städtchen, dessen hauptsächlichste Bedeutung in dem dortigen Gymnasium liegt. In dieser Stadt wurde Blomstrand am 20. October 1826 geboren. Er gehörte der gelehrten Welt gewissermaassen von Geburt an, insofern als sein Vater Lehrer am Gymnasium war. Das hauptsächlichste Studium in dieser Schule bildeten zu jener Zeit, wie fast noch heute, die alten Sprachen. Wesentlich im selben Geiste wie in der Schule wurden seine Studien an der Universität Lund in Schonen getrieben. Nach sechsjährigem Universitätsstudium wurde er 1850 mit ausserordentlich guten Zeugnissen graduiert.

Bis dahin war somit nichts zur Erscheinung gekommen, woraus sich voraussagen liess, dass er Chemiker oder Naturforscher überhaupt werden würde. Doch waren ihm die Naturwissenschaften nicht ganz unbekannt geblieben. Jeder, welcher damals graduiert sein wollte, musste ausser seinen Hauptfächern eine Art Studium generale durchmachen, d. h. er musste in sämtlichen übrigen Fächern der philosophischen Facultät wenigstens das Zeugniß »admittitur« haben. Selbstverständlich waren die Forderungen dementsprechend.

Die Universität hatte damals tüchtige Vertreter in den Naturwissenschaften, wie Sven Nilson in Zoologie, Geologie und Archäologie, Jacob Agardh in Botanik, N. J. Berlin in Chemie und Hill in Mathematik. Man gewinnt einen Einblick in die dortigen Verhältnisse durch Wöhler's bekannte, überaus anmuthige »Jugend-erinnerungen eines Chemikers«, deren Gegenstand eben sein Aufenthalt in Schweden war. Wöhler hat hier ein Culturbild der gelehrten Welt in Schweden zu dieser Zeit geliefert, das allein steht. Dankbarkeit, Liebe, Treue und Wahrheit haben diesen Erinnerungen eine Frische gegeben, welche niemals verwelken kann.

Die Naturforscher seiner Universität blieben unserem lieben Studiosus also in wissenschaftlicher Beziehung zunächst wenigstens nur entferntere Bekanntschaften. Während seiner Studienzeit aber starb Berzelius 1848, und bald darauf stiftete sein alter Freund, der Bergrath Ascan, an der Akademie der Wissenschaften zu Stockholm ein Stipendium Berzelianum, zu dessen ersten Inhaber er selbst seinen Landsmann Dr. Blomstrand ernannte. Somit fing Blomstrand nun an Chemie zu studiren, und zwar mit dem Erfolge, dass er vier Jahre nachher (1854) mit einer Abhandlung über die Brom- und Jod-Verbindungen des Zinns<sup>1)</sup> als Privatdocent sich habilitiren konnte. Doch war die Aussicht auf akademische Beförderung wenig günstig; Berlin war noch jung und der Adjunct v. Borek ebenso. Er übernahm daher ein Lehramt an der eben eingerichteten technischen Schule in Malmö. 1855 starb aber plötzlich v. Borek, und eine in verhältnissmässig kurzer Zeit ausgearbeitete Abhandlung über die Chlorverbindungen des Molybdäns<sup>2)</sup> machte Blomstrand 1856 zu dessen Nachfolger.

Es ist schon beiläufig erwähnt, dass Berlin, selbst ein Schüler von Berzelius, sein Lehrer in Chemie war. Berlin als reiner Chemiker hat zwar nicht viele, aber gute und zuverlässige Arbeiten geliefert. Ich möchte hier nur erwähnen, dass die erste gute Zahl für das Atomgewicht des Chroms von ihm herrührt. Er hat für seine Zeit sehr gute Lehrbücher in Chemie und eine wahrhaft genial geschriebene Naturlehre für die Volksschule verfasst, welche eine massenhafte Anzahl von Auflagen erlebte und auch in fremde Sprachen übersetzt wurde. In Schweden hatte, wie man sich leicht denken kann, die alte Berzelius'sche Auffassung bis zu Blomstrand's Zeiten sich wesentlich unverändert erhalten. Die Auffassungen des fünften Jahrzehnts waren zu sehr divergirend und unbestimmt, um sich gut der Lehrbuchliteratur anpassen zu lassen. Im Jahre 1870 redigirte Blomstrand<sup>3)</sup> eine neue Auflage von Berlin's Lehrbuch der anorganischen Chemie. Selbstverständlich wurde das ganze Material dabei im Lichte seiner eigenen Auffassung gehalten. Dieses Buch hat in Schweden eine grosse Rolle gespielt.

Nun hatte bekanntlich Berzelius eine Methode ausgearbeitet, um wasserfreie Chloride zu erhalten, welche darin bestand, entweder die Metalle oder deren Sulfide oder auch die Oxyde im Gemisch mit Zuckerkohle mit Chlor in Glasröhren zu erhitzen und die verschiedenen Chloride nachher durch Sublimation von einander zu trennen.

<sup>1)</sup> Verh. der Stockholmer Akademie 1853.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1857, Bd. 71, 449.

<sup>3)</sup> N. J. Berlin: Elementar-lärobok i oorganick kemi. Lund 1870. Dritte Auflage, redigirt von C. W. Blomstrand.

Die Methode, in deren Handhabung Berzelius Meister war, führte Berlin nach Lund und veranlasste zunächst v. Borck, sich mit den Haloïdverbindungen des Wolframs zu beschäftigen. Blomstrand (loc. cit.) benutzte dann die Methode zur näheren Untersuchung der Haloïdverbindungen des Molybdäns. Wiewohl diese Untersuchung sich später als nicht ganz einwandfrei zeigen sollte, ist er doch hier auf eine sehr interessante Thatsache gestossen. Bei Untersuchung des schon von Svanberg und Struve angedeuteten Molybdänbichlorids und besonders des von ihm dargestellten, leichter zugänglichen Dibromids<sup>1)</sup> zeigte es sich, dass nur ein Drittel des Haloïds leicht ausgetauscht werden konnte. Man hatte offenbar ein Radical  $\text{Mo}_3\text{Cl}_4$ , von ihm Chloromolybdän genannt, vor sich. Diese Verbindungen sind noch jetzt fast alleinstehend.

Blomstrand führte auch v. Borck's nachgelassene Arbeit über die Chlorverbindungen des Wolframs weiter. Die bis dahin bekannt gewordenen Chloride empfingen die definitiven Formeln  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ; er konnte das Pentachlorid hinzufügen<sup>2)</sup>. Das Tetrachlorid und Dichlorid wurden später von Roscoe entdeckt.

Die bisher erwähnten Arbeiten und eine dazugehörige über die Bromverbindungen des Molybdäns<sup>3)</sup> trugen ihm 1862 den Professorstuhl ein, als Berlin in die medicinische Facultät überging. Zudem hatte er Gelegenheit gehabt, als Polarforscher aufzutreten. Im Jahre 1837 hatte der Zoologe Sven Lovén eine Forschungsreise nach Spitzbergen gemacht. Eine zweite von O. Torell folgte 1859. Diese Expeditionen sind insofern von Bedeutung, als sie die ersten von diesen skandinavischen Polarfahrten waren, deren Höhepunkt die rühmlichst bekannten Reisen von Nordenskiöld 1878—79 und Nansen 1893—96 bilden. Eine Forschungsreise nach Spitzbergen in grossem Maassstabe — nicht weniger als sieben Naturforscher theiligten sich daran — wurde 1861 in's Werk gesetzt; dank seiner Freundschaft mit Torell nahm Blomstrand an dieser Fahrt als Mineraloge theil<sup>4)</sup>.

Wir finden somit Blomstrand in seinem 36. Lebensjahre als Professor und Polarforscher und dazu von der Jugend geliebt. Ja, man dürfte sagen, dass er in Vielem ein Sonntagakind war. Er hatte zwar schon in seinem vierten Jahre seinen Vater verloren; aber zum Ersatz hatte er eine Mutter, die im Stande war auch die Pflichten

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1859, Bd. 77, S. 88.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1860, Bd. 82, S. 408 und 1863, Bd. 89, S. 230.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1860, Bd. 82, S. 433.

<sup>4)</sup> Geognostische Beobachtungen während einer Reise nach Spitzbergen im Jahre 1861 in Verh. der Stockholmer Akademie 1862. Geol. Förh. Förh. 5, 123.

eines Vaters zu erfüllen. Ohne Vermögen verstand sie doch ihren fünf Kindern eine gute Erziehung zu geben. Von seiner Mutter hatte er das gute Herz, die ernsthafte Lebensauffassung und die Arbeitsliebe geerbt, aber er schuldete ihr auch die gute Gesundheit. Er war über 60 Jahre alt, ehe er aus eigener Erfahrung etwas von Krankheit wusste.

Seine Mutter hiess Severina Rodhe und wohnte bei ihm während ihrer letzten zwanzig Lebensjahre. Sie starb 1887 im Alter von 92 Jahren. Ich pflegte gern der alten Dame meine Aufwartung an ihrem Geburtstage zu machen. Sie sass da immer im Sopha, mit einer neu geplätteten weissen Mütze auf dem Kopf und mit dem sanftesten und gemüthlichsten Gesicht. Das letzte Mal sagte sie am Ende unserer Unterredung zu mir: »Ja, mein junger Freund, es ist so im Leben: wenn man anfängt alt zu werden, ist es beinahe eine Schande; aber wenn man einmal recht alt wird, so ist es eine Ehre.« Ja, in Wahrheit, es war ein ehrenvolles Alter. Man konnte deutlich sehen, dass der schöne, ruhige Abend ein Vorbote eines noch schöneren, besseren Tages war.

Doch kehren wir nun wieder zurück zu Blomstrand's wissenschaftlichen Arbeiten!

Im Jahre 1860 hatte Nordenskiöld Euxenit untersucht. Seine Angaben über die Euxenitsäure gaben der Möglichkeit Raum, dass man hier eine selbstständige Säure, verschieden von den bekannten Tantal-säuren, hatte. Die Untersuchung und das Material wurden Blomstrand überlassen. Hier haben wir den ersten Anfang zu Blomstrand's wiederholter Beschäftigung mit den Tantalmetallen. Besonders hat er Mineralien, welche durch einen Gehalt an Tantalsäuren gekennzeichnet waren, analysirt<sup>1)</sup>. Dies wurde sogar seine Specialität. Die Entdeckung der Tantalmetalle stammt bekanntlich aus dem Anfange dieses Jahrhunderts und wurde gleichzeitig von Hatchett und Ekeberg gemacht. Es sollte sich zeigen, dass man mit dem Namen Tantal den Nagel auf den Kopf getroffen hatte. Berzelius, Wöhler und namentlich H. Rose beschäftigten sich eingehend mit dem Elemente. Nicht nur Tantal's Tochter Niobe, sondern auch sein Sohn Pelops wurden unter Anderen aus der Erde gegraben. Rose hatte zuletzt folgende Säuren: Tantalsäure ( $TaO_2$ ), Niobsäure ( $NbO_2$ ) und Unterniobsäure ( $Nb_2O_3$ ), nebst den entsprechenden Chloriden. Das weisse Unterniobsäurechlorid ( $NbCl_3$ ) wurde zuerst von Wöhler dargestellt, und er hatte es sogar als ein Acichlorid

<sup>1)</sup> In Brögger's grosser Arbeit: Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Angit- und Nephelin-Syenite hat er Xenotim, Polymignyt und Annerödit analysirt. — Titanate aus Småland. Diese Berichte 12, 721.

angesehen. Es entging nun Blomstrand bei seiner 1863<sup>1)</sup> mitgetheilten Untersuchung nicht, dass das weisse Chlorid in der That alle Eigenschaften eines Oxychlorides hatte, was er auch direct durch starkes Erhitzen der Verbindung im indifferenten Gasstrom zeigen konnte, da es in gelbes Chlorid und Niobsäure zerfiel. Damit wurde das Atomgewicht des Niobs von 122 (Rose's Zahl) auf 106 (im Jahre 1865<sup>2)</sup>) sogar bis etwa 98) reducirt. Das Atomgewicht von Tantal giebt Blomstrand zu 174.8 an. Zu dieser Zeit wurden die Tantalsäuren auf Grund ihrer Aehnlichkeit mit Titansäure ganz allgemein als zweiatomige angesehen. Das weisse Chlorid empfing dadurch die Formel  $Nb_2O_3Cl_{10}$ . Andererseits hatte Marignac im Jahre 1865 eine ganz andere Erklärung für das weisse Chlorid gegeben. Das Unterniob war ein Oxyniob, das, ebenso wie Rose annahm, mit drei Chloratomen verbunden war. In den Fluorverbindungen fand Marignac bekanntlich zugleich eine Methode, um diese Säuren zu trennen. Obwohl nun diese Auffassung des Nioboxchlorides ( $NbOCl_3$ ) sogar besser mit Blomstrand's eigenen Analysen stimmte, wollte er nicht sogleich sie für gut halten, sondern veränderte seine Formel in  $Nb_2OCl_6$ . Kurze Zeit nachher erkannte er aber die Richtigkeit von Marignac's Auffassung. Nebenbei mag bemerkt werden, dass Nordenskiöld (Oefversigt Vet. akad. Förh. 1863 S. 447) schon 1863 aus krystallographischen Gründen die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die Tantalsäuren einbasisch oder, was dasselbe war, dass sie Pentoxyde seien.

Es erübrigt noch zu berichten, dass er 1883<sup>3)</sup> die interessante Beobachtung machte, dass die Additionsproducte von Platinchlorür und Alkylsulfiden in zwei isomeren Formen auftreten, ebenso wie Cleve es für die entsprechenden Ammoniakverbindungen gezeigt hatte. Schliesslich hat er Doppelsäuren zwischen Jodsäure einerseits und Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Säure andererseits<sup>4)</sup>, ebenso solche zwischen Ueberjodsäure und Molybdänsäure<sup>5)</sup> dargestellt. Chlorsäure entspricht nach ihm der Salpetersäure, Jodsäure der Metaphosphorsäure und Ueberjodsäure der Orthophosphorsäure.

Viele Verhältnisse, unter anderen der Mangel an Lehrbüchern, nöthigten Blomstrand sich in die Theorien der Wissenschaft zu vertiefen. Wie erwähnt, wurde er im Jahre 1862 Professor. Er sollte Vorlesungen in organischer Chemie halten und dachte sogar mit

<sup>1)</sup> Verh. der Skand. Naturforscherversammlung in Stockholm 1863.

<sup>2)</sup> Comptes rendus de l'Ac. d. Sc. 1865, 337 et 352. Journ. für prakt. Chem. 1866, Bd. 97, S. 37 u. 99, S. 40.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1883, Bd. 27, S. 161.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1886, Bd. 34, S. 433 und 1889, Bd. 40, 305.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. Bd. 1, S. 10.

einem Lehrbuch dieser Wissenschaft anzufangen. Er fühlte aber die Schwierigkeiten. Er fing an zu sehen, dass eine Thür ihn von dem organischen Reiche trennte. Die Thür war freilich nicht verschlossen, aber wie sollte er mit all seinem Gepäck durchkommen? Dieses Gepäck war die Macht der Erziehung, die Macht der Gewohnheit, die Macht des heiligen Gefühls von Dankbarkeit, welches die Wissenschaft Berzelius schuldete, der die Arbeit seiner Vorgänger, besonders Lavoisiers, in so ausserordentlicher Weise zum Abschluss gebracht hatte. Er öffnete die Thür und sah, welch ein gedeihliches Leben man im organischen Reiche führte; er stand vor der harten Nothwendigkeit, einen Abfall zu begehen; er wollte sich aber bemühen, dass dieser so gering wie nur möglich wurde. Wie kam er nun durch die Thür, welches Gepäck konnte er mitnehmen, und welches war er genöthigt liegen zu lassen? Alles dieses erzählt er ausführlich in einem grossen Buche<sup>1)</sup>. Bevor wir uns aber hierauf näher einlassen, dürfte es nöthig sein, den Gang der Wissenschaft in eiligstem Laufe zu verfolgen.

Die chemischen Erscheinungen waren von Davy und noch ausführlicher von Berzelius auf das Fundament der Wirkungen des elektrischen Stromes auf die chemischen Verbindungen gesetzt. Das System war danach ein rein dualistisches. Es traten, wie zu erwarten war, allmählich Schwierigkeiten entgegen. Sie häuften sich an, und es blieb allmählich nur ein leeres Schema zurück. Das ist aber ein gefährlicher Standpunkt. Schematisch, das ist es gerade, was die Natur nicht ist. Namentlich wurde es, je mehr man im organischen Gebiet sich vertiefte, klarer und klarer, dass es unmöglich war, von den Berzelius'schen Auffassungen geleitet vorwärts zu gehen. Die entgegengesetzte unitarische Auffassung fing an sich mehr und mehr geltend zu machen. Berzelius suchte, so gut wie er es nur konnte, die Schwierigkeiten zu beseitigen; aber der frohe Muth, die lebendige Zuversicht wurde geringer und geringer, und nach dem Tode des Meisters kam die Reaction in sein eigenes Lager. Es wurde fast als Schwindel aufgefasst, wenn man von Atomen redete. Man sollte sich mit den Aequivalenten begnügen lassen. »Schliesslich«, wie Kekulé sagt, »als beide Zweige sich schon wesentlich genähert hatten, trennte sie ein Gestrüpp von Missverständnissen.«

Der chemische Himmel des ganzen fünften Jahrzehnts war somit immer mit Wolken bedeckt; doch zuletzt erfolgten einige Blitzschläge, und das sechste Jahrzehnt brach strahlend herein. Mit der Lehre von der Atomigkeit und der Atomverkettung bekam die chemische Welt eine neue Constitution. Der alte Vogel Phönix hatte sich verbrannt,

<sup>1)</sup> Die Chemie der Jetztzeit, vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius' Lehre entwickelt. Heidelberg 1869.

und ein neuer war entstanden. Es waren nur 17 Jahre nach dem Tode von Berzelius dahingeeilt; aber es schien, als ob sie eine Schlucht, so tief wie zwischen Nifelheim und Muspelheim, ausgegraben hätten. In jugendlichem Eifer konnte man Bauklötze aus der Kinderstube holen, um die Bausteine der Natur und ihre Lage zur Anschauung zu bringen. In dieser frohen Stimmung schritt man vorwärts und entdeckte die tropischen Gegenden der Wissenschaft, die schönen aromatischen Regionen.

Die Sturm- und Drang-Periode der Wissenschaft war jetzt vorüber. Sie hatte nun ihre Burschenherrlichkeit. Selbstverständlich konnte man nicht für immer im Paradiese bleiben, wenn es auch erlaubt sein durfte zu singen:

"Nie kehrt da wieder gold'ne Zeit  
So froh und ungebunden!"

Dem es galt vorwärts zu gehen, und dies hat man ja auch redlich gethan. Die sterische Anschauung der Dinge tritt uns in fast überwältigender Weise, besonders im Gebiete der Kohlenhydrate, entgegen. Die unitarische Anschauung hat ihre grösste Blume entfaltet: das reale Wesen des Moleküls in der Materie tritt uns auch in all seiner Mächtigkeit entgegen. Auf diesem Fundament hat sich der Dualismus in der Natur als etwas nicht nur in der Vorstellung, sondern in der Wirklichkeit Existirendes gezeigt. Ja, ein neuer Vogel Phönix ist geboren. Wir wissen nun, warum Berzelius' elektrochemische Theorie nicht entwicklungsfähig sein konnte. Nicht, weil er die elektrolytischen Erscheinungen fehlerhaft deutete; noch weniger, weil der Dualismus nicht in der Natur vorhanden war; dieser Dualismus war einfach zu früh zur Welt gekommen.

Den Dualismus — unter Davy geboren — hatte Berzelius als den Messias der Wissenschaft erkannt. Unter den Unitaristen wurde er begraben, um wieder unter Arrhenius vom Tode aufzuerstehen, und er regiert nun unter Ostwald: —

Wir hatten Blomstrand vor einer Thür stehend verlassen. Er wollte durch diese in das organische Reich. Er schaute sich in der Literatur genau um, und so wurde er Kolbe's ansichtig. Gott sei gedankt, dachte er, er hat dasselbe Gepäck gehabt wie ich, und er hat es doch verstanden, wenigstens einen Theil davon durch die Thür zu ziehen. Dass ich nicht alles mitbringen kann, weiss ich. Die Fesseln, mit denen Berzelius die beiden Wasserstoffatome zusammengebunden hatte, müssen gelöst werden, das heisst: »wir wählen also den Wasserstoff statt des Sauerstoffs zur Einheit des Maasses«; das ist das Einzige, was uns Noth thut, um ebenso gute Atomgewichte wie diejenigen zu haben, welche die Typiker dank Cannizzaro hatten. Die elektrochemische Theorie, welche Kolbe nicht mitbringen

konnte, muss ich aber vor allen Dingen mitführen; er soll mir eben helfen »die Vorzüge der älteren Auffassung und das Unhaltbare der typischen Anschauungsweise darzulegen«. »Die elektrochemische Kraft muss einfach als eine *conditio sine qua non* angenommen werden.« »Er möchte ohnedies fragen, wann und durch wen die elektrochemische Theorie von Berzelius eigentlich als widerlegt betrachtet wird?« Man hat nur »das absolute Verdammungsurtheil, welches von den älteren Urhebern der Typentheorie über sie ausgesprochen war, und dieses ist für sich allein als genügender Beweis ihrer vollständigen Bedeutungslosigkeit angesehen worden«. Durch welche Mittel wurde es nun für Blomstrand möglich, durchzukommen? Kolbe und alle diejenigen, welche Arbeiter im organischen Reich waren, hatten es ja als unmöglich erklärt. Blomstrand fand aber Rath. Er setzte den elektrochemischen Gegensatz als »eine qualitative Erscheinung« in den Atomen selbst ein. In solcher Weise nahm sie sozusagen keinen Platz, und so kam er mit seinem Gepäck glücklich durch. Mit diesem elektrochemischen Gegensatz oder dem »Gesetz des Gegensatzes« als Waffen führte er nun mit der Typentheorie einen Kampf auf Leben und Tod. Was ist nun dieser »elektrochemische Gegensatz« von Blomstrand, welcher wie früher der Schwefel und das Quecksilber oder das Phlogiston alles machen sollte? Ja in der Beantwortung dieser Frage liegt eben die Schwierigkeit, weil diese Kraft wie die Liebe und der Hass, als nur qualitativ, nicht gemessen werden konnte. »Sie ist die Ursache der wechselnden Sättigungscapazität der Grundstoffe«. Je niedriger der Atomwerth ist, desto kräftiger wirkt er; mit dem höheren Atomwerth vertheilt sich die Kraft auf mehrere Punkte. Sie kann sich auch in den verschiedenen Punkten »verschieden äussern, in einem mehr positiv, in einem andern mehr negativ sein«.

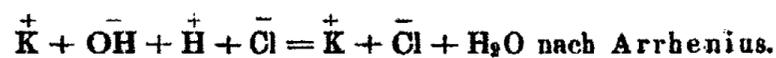
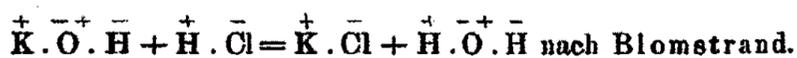
Ein Element kann somit auf einmal sowohl positiv wie negativ, etwa wie ein Magnet sein. Darin trennte sich seine Auffassung entschieden von derjenigen von Berzelius. Blomstrand spricht in jedem Augenblick vom elektrochemischen Gegensatz, ohne einmal mit dem leisesten Wort von dem elektrischen Theil, den elektrolytischen Erscheinungen, zu sprechen. Er benutzte auch in der That den Namen Elektrizität nur aus Mangel eines besseren. Er sah übrigens nichts Nützliches in dem Gemisch von Physik und Chemie.

Nach den Früchten soll man den Baum beurtheilen. Wie war seine Auffassung der Sauerstoffsalze? Der Sauerstoff, sagt er, ist mit einem Chlorwasserstoff,  $\text{ClH}$ , zu vergleichen, in welchem die aus irgend einer Veranlassung fest an einander gebundenen Atome, jedes für sich nach ihrer verschiedenen Art, chemisch wirken, also z. B. auf einmal  $\text{K}$  und  $\text{Cl}$  binden. Das »amphogene« Sauerstoffatom band somit einfach das positive und das negative Radical zusammen. Die

Sauerstoffsalze waren somit auch für Blomstrand »Amphidsalze«, wenn auch in anderer Meinung als für Berzelius, und das Wasser war für ihn wie für seine Gegner ein Typus der Anhydride, Hydrate und Sauerstoffsalze.

Vielleicht hat Blomstrand hier mehr Typenwein getrunken, als er selbst zugestehen wollte. Vielleicht hat auch hier der elektrochemische Gegensatz aus Rache darüber, dass Blomstrand den Dualismus nicht mitnehmen wollte, ihn sogar auf dem Wege zwischen Berzelius und seiner Jetztzeit in eine Sackgasse geführt. Die Rolle, welche das Wasser bei der Salzbildung tatsächlich spielt, blieb nämlich für ihn unerklärlich, ja fast eine *contradictio in adjecto*, während seine Gegner sich aus der Verlegenheit durch die Annahme retten konnten, dass die Säureanhydride keine wahren Säuren sind.

Es steht somit zu befürchten, dass Blomstrand, dem guten Willen zum Trotz, den elektrochemischen Gegensatz hinter der Thür zusammen mit dem Dualismus verlassen hat. Etwa 17 Jahre nachher hat Arrhenius, vom unitarischen Standpunkte ausgehend, also den entgegengesetzten Weg verfolgend, diese beiden Mitgenossen entdeckt. Die beiden Grundrichtungen in der Wissenschaft — die dualistische und unitarische Auffassung — sind damit vereint worden; seine elektrolytische Dissociationstheorie ist *scientia conciliatrix* geworden. Der Unterschied zwischen Blomstrand und Arrhenius tritt uns in folgenden Formeln bündig entgegen:



Im Jahre 1864 hatte Blomstrand<sup>1)</sup> in schwedischer Sprache ein Buch über die Constitution der organischen Körper geschrieben. Es ist die erste von seinen theoretischen Arbeiten. Blomstrand stellt sich hier mit dem Degen in der Hand gegen Kekulé. Die Herausforderung lag in dem, was Kekulé über den Paarungsbegriff geäußert hatte. Kekulé, meinte er, hatte, »um wo möglich das Zuthun der elektrochemischen Schule zu verschweigen, lauter Phrasen anstatt bestimmte Begriffe gesetzt.« Man fühlt allerdings, dass es nicht der Unparteiische ist, welcher sich hier äussert. Es war aber und blieb immer seine feste Ueberzeugung, dass das Neue in der Sache, welches Kekulé eingeführt hatte, im Grunde nichts anderes war, als was schon in den alten Paarungsformeln von Berzelius lag. »Berzelius' alte Paarungsformel für Essigsäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3$ , wird, sagte er, atomistisch geschrieben:  $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6$  oder verkürzt:  $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .« Er war sein Leben lang ein Ritter ohne

<sup>1)</sup> Om de organiska kropparnes konstitution. Lund 1864.

Furcht für den »Paarungsbegriff«. Noch 1897 in seinem Aufsatz in der Diazofrage redet er davon.

Es liegen nun Jahrzehnte nach dem Gedränge im Thorwege. Lasset uns hören, was Kekulé selbst dreissig Jahre später über diesen Gegenstand sagte: »Unsere jetzigen Ansichten stehen nicht, wie man öfter behauptet hat, auf den Trümmern früherer Theorien. Keine der früheren Theorien ist durch spätere Geschlechter als vollständig irrig erkannt worden; alle konnten, gewisser unschöner Schnörkel entkleidet, in den späteren Bau aufgenommen werden und bilden mit ihnen ein harmonisches Ganzes.«

Diesen Paarungsbegriff brachte übrigens Kolbe selbst, wie v. Meyer erzählt, schon im Jahre 1865 mit folgenden Worten aus der Welt: »es ist Frankland's Verdienst, hierüber zuerst Licht verbreitet und damit zugleich den Begriff der Paarung ganz beseitigt zu haben, indem er erkannte, dass den einzelnen Elementen bestimmte Sättigungscapacitäten zukommen.«

Ich erinnere mich bei dieser Gelegenheit einiger Worte auf dem schönen Sockel einer Statue in Kopenhagen, welche den dänischen Seeheld Nils Juel vorstellen soll. Es steht dort, in so guter Uebersetzung, wie es mir möglich ist:

Das Wüthen der Helden ist in der Tiefe begraben,  
Wie Sonne über's Meer steigt die Ehre erhaben<sup>1)</sup>.

Zu Kolbe's Begräbnissrede über den Paarungsbegriff können wir Nachlebenden somit wohl Folgendes hinzufügen: ruhe in Frieden, die Ehre bleibt.

Es kam bekanntlich von 1864 an zu einem langwierigen Streit über den constanten oder wechselnden Atomwerth. Für die Schule, welcher Blomstrād angehörte, lag das Wechseln im Atomwerth sozusagen im Blute. Frankland und Kolbe waren dieser Ansicht. Insbesondere hat Erlenmeyer von 1863 an wiederholt die Auffassung geltend gemacht, dass jedes Element eine höchste Valenz besitze, von der aber in vielen Fällen nur ein Theil mit Affinitätspunkten anderer Elemente verbunden ist. Selbstverständlich ist auch, dass die vielen Anhänger der Ammoniumtheorie den Stickstoff am liebsten als fünfwerthig erklären wollten. Im Jahre 1864 sagte nun Kekulé: »Atomicität der Grundstoffe ist eine fundamentale Eigenschaft der Atome, welche ebenso unveränderlich ist als die Atomgewichte«. Ebenso wie nun die Volumgewichte in der Verbindung bei Gasform zum wahren Atomgewicht geführt hatten, so sollten sie auch das Mittel abgeben zur Darlegung der wahren Valenz.

<sup>1)</sup> Kjempernes Harmeiar: Dybot begravet.  
Men Åren den stiger som sol over Havet.

Es lässt sich nun leicht verstehen, dass Blomstrand gegen diese constante Atomigkeit von Kekulé in's Feld ziehen musste. »Ein theoretisch gegebenes Gesetz, wie dasjenige der unveränderlichen Atomigkeit, kann schwerlich der Ausdruck eines Naturgesetzes sein, wenn es sich selbst durch die Ausnahmen aufhebt und so formulirt werden muss, dass der Widerspruch gegen die Regel ebenso berechtigt erscheint, wie die Regel selbst«. Namentlich ist es die Ueberjodsäure und deren wechselnde Sättigungscapacität, welche von Blomstrand<sup>1)</sup> und zwar mit vollem Recht als Beweis benutzt wird, dass auch die Sauerstoffverbindungen bei Bestimmung der Atomicität zu Rathe gezogen werden müssen. Um nun etwas mehr in die Valenz hineinzulegen als dasjenige, welches im Dalton'schen Gesetz zum Ausdruck kommt, suchte er eine vollständige Theorie der wechselnden Atomwerthe zu begründen. »Die einander entsprechenden Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen zeigen die Constanz des Atomwerthes dieser Elemente«, und davon geht er aus. In »den Wasserstoff- und Sauerstoff-Gruppen der Elemente« oder denjenigen mit geraden und ungeraden Valenzzahlen wechselte der Atomwerth erfahrungsgemäss immer mit zwei Einheiten, was selbstverständlich war, wenn man, wie Berzelius, nach dem Sauerstoff als Einheit rechnete. Die Ausnahmen, wie z. B. Eisenchlorid, konnte man einfach eliminiren durch Verdoppelung der Formel. Er nahm nun seine Theorie des elektrochemischen Gegensatzes zu Hilfe, um dieses Gesetz, das allerdings später durch neue Molekulargewichtsbestimmungen in Gasform wie in flüssiger Form vielfach getrübt wurde und nunmehr höchstens als Regel zurückgeblieben ist, zu erklären. »Wir denken uns nun ein mehratomiges Element der Sauerstoffgruppe mit einem einatomig wirkenden Element in Verbindung tretend. Es entstände die Verbindung:



Findet sich in materiellen Atomen die leiseste Neigung zur Polarität, so kann eine derartige Verbindung nicht das Sättigungsstreben befriedigen. Das Gleichgewicht des Wagebalkens kann aber leicht hergestellt werden bei Anlegung eines anderen Gewichtes derselben Schwere in gleicher Entfernung vom Rahepunkte:



Die Elemente auf verschiedenen Sättigungsstufen waren nach ihm gewissermaassen verschiedene Elemente, eine Auffassung, die im sechsten Jahrzehnt auch bei anderen, z. B. H. L. Buff (Ein Blick auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 317.

die Geschichte der Chemie) vorkommt. Blomstrand nimmt sogar die alte »prädisponirende Verwandtschaft« wieder auf, gegen welche Berzelius selbst schon 1808 ein grosses Bedenken hatte, und welche in seiner letzten Auflage der Chemie kaum mehr vorkommt. Er fühlte wahrscheinlich, dass dadurch der Forscher viel zu leicht zum Prädisponent wird, was allerdings für die Wissenschaft nicht gut wäre. Unter diesen Begriffen versteht Blomstrand dasselbe wie vorher: das Streben zur Bildung von salzartigen Verbindungen, welches »sich durch Erhöhung oder Erniedrigung des Atomwerthes vollzieht«. Er führt allerlei Beispiele hierfür an, z. B. die Ueberführung von Kohlenoxyd in ameisensaures Kali,  $\text{KOH} + \text{CO} = \text{KCOOH}$ .

Man merkt freilich in allem diesem, dass man noch nicht in's Reich der stereochemischen Auffassung gekommen war; aber man gehe zurück in der wissenschaftlichen Literatur des sechsten und siebenten Jahrzehnts, und man wird erfahren, welche tiefe Wurzel Kekulé's Annahme der constanten Atomigkeit geschlagen hatte. Noch schroffer tritt uns dies in den Lehrbüchern hervor. Es ist fast, als ob die Natur selbst die Atome mit römischen Ziffern etikettirt hätte. Liebig spricht einmal in seinen Briefen an Berzelius von »den Eseln welche Lehrbücher schreiben«. Reducirt man den Ausdruck in gebührende Grenzen, so dürfte darin vielleicht ein wenig Wahrheit liegen. Die wirkliche Schwäche der Wissenschaft wird in pädagogischem Interesse gar zu leicht als das Starke dargestellt. Im Grossen und Ganzen dürfen wir wohl daher sagen können, dass Blomstrand in diesem Streite zur rechten Zeit und mit kräftigen Mitteln eingegriffen hat.

Blomstrand's Valenzlehre war im Principe dieselbe wie Kekulé's, nur dass Blomstrand auch die Sauerstoffverbindungen als maassgebend ansah. Sie können daher beide typische Valenzen genannt werden und führen auch beide zu einem artificiellen System. Selbstverständlich konnte man auch von Constitutionsvalenzen reden, was gleichbedeutend wäre mit dem gesammten Bindungsvermögen eines Elementes. Es ist klar, dass, wenn sämtliche Hauptverbindungen eines Elementes bekannt sind, und man zugleich weiss, wie die Atome sich binden, sich die Valenz des Elementes von selbst ergibt. Beim Kohlenstoff decken sich diese beiden Begriffe, was aber nicht zur Folge haben kann, dass dasselbe für alle Elemente gilt.

Merkwürdig bleibt es, dass Blomstrand für diese »graphischen« Formeln eine solche Vorliebe hatte, dass er sie sogar noch 1897 in seinem Lehrbuche<sup>1)</sup> benutzt. Er gehörte überhaupt der Uebergangszeit ganz und gar an, nicht als ob er gänzlich die Bedeutung der

<sup>1)</sup> Kort lärobok i organisk kemi. Lund 1897. Vierte Aufl.

neuesten Zeit verkannte. Es ging ihm aber wie selbst dem grossen Columbus; als er auf dem Boden einer neuen Welt stand, freute er sich, dass ein kürzerer Weg zum alten Indien gefunden war.

Geleitet von seinen Principien hat er die Diazoverbindungen, die Metallammoniake, die Cyanverbindungen und die Doppelsalze näher betrachtet.

Seine Auffassung der Metallammoniake<sup>1)</sup> geht darauf hinaus, dass die Ammoniake kettenförmig zwischen dem Metall und den negativen Gruppen liegen und durch eine besondere Kraft des Metalls zusammengehalten werden. Für seine sehr eingehenden Untersuchungen namentlich der Cobaltammoniakverbindungen hat Jörgensen bekanntlich dieselbe Auffassung zu Grunde gelegt. In den Doppelhaloidsalzen sind die Haloide aneinander gebunden (gepaart).

Seine Aeusserungen in der Diazofrage haben ihm grosse Anerkennung verschafft. Er erklärt sich in seiner »Chemie der Jetztzeit«<sup>2)</sup> für die Auffassung der Diazosalze als Ammonium-(Azoammonium)-Salze. Diese Auffassung konnte von den Anhängern der Ammoniumtheorie als ganz natürlich angesehen werden; auch finden wir Erlenmeyer und Strecker dieselbe Auffassung theilen. Die Ueberführung von Diazosalzen in Hydrazin, welche uns Emil Fischer gelehrt hat, bot jedoch dieser Auffassung Schwierigkeiten, und so kam es, dass man ganz allgemein die Auffassung von Kekulé gelten liess. Blomstrand<sup>3)</sup> sah aber hier eine Umlagerung. »Der dreiatomige Stickstoff passt schlecht als Vertreter von Wasserstoff im Ammoniumradical«. Bekanntlich hatte Hantzsch eine Stereotheorie der Diazoverbindungen angenommen. Bamberger's schöne Entdeckung, dass die nicht kuppelungsfähigen Isodiazohydrate Oxime der Nitroverbindungen waren, schien störend in diese Theorie einzugreifen, und die Azoammoniumtheorie von Blomstrand trat nun von selbst wieder in's Leben. Hantzsch erklärte aber, dass wir nicht weniger als drei Formen haben: die salzartigen Azonium-, die Syn- und die Anti-Diazoverbindungen. Die Azonium- wie Syn-Verbindungen sind somit beide kuppelungsfähig. Die Synform wollte aber Bamberger nicht zugeben. Hantzsch berief sich nun auf die beiden labilen Hydrate, die beiden Kaliumbenzoldiazosulfonate und die Cyanide. Da Bamberger sich aus dem Streite zog, wurde er dann von Blomstrand<sup>4)</sup> weiter geführt. Er erklärt sämtliche labile, explosive und kuppelungsfähige Verbindungen als Diazoniumverbindungen, die übrigen

<sup>1)</sup> Chemie d. Jetztzeit. Diese Berichte 4, 40, 639. Journ. f. prakt. Chem. 1871, 3, 186.

<sup>2)</sup> Vergl. auch diese Berichte 8, 51.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1896, 53, 169 u. 54, 305.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1897, 55, 481.

also als Azoverbindungen. Blomstrand hebt hervor, dass man a priori Schwierigkeiten hat zu verstehen, warum die Differenz zwischen der Syn- und Anti-Form so sehr gross sein soll, während der Unterschied zwischen Diazoniumtypus und Synazotypus so sehr gering ist, da sie doch structurverschieden sind. Da gegen die von Bamberger gegebenen experimentellen Beläge von Hantzsch protestirt wurde, kündigt Blomstrand im letzten Juniheft dieser Berichte an, dass er im Journ. für prakt. Chem. neue von Bamberger angestellte Versuche vorlegen werde. Dies war Blomstrand's letztes literarisches Auftreten.

Blomstrand's theoretische Erörterungen sind zum grossen Theil von polemischer Art. Sie geben Zeugnis von einem bedeutenden Combinationsvermögen und grossen literarischen Kenntnissen; der Styl ist aber etwas weitläufig und schwerfällig. Selbst der Uebergangszeit angehörig, bemühte er sich den Zusammenhang der neuen mit der älteren Chemie nachzuweisen. Namentlich hat er den Antheil Kolbe's an der Entwicklung der Valenzlehre eingehend beleuchtet und hervorgehoben.

Blomstrand war auch Professor der Mineralogie und hat als solcher eine bedeutende Thätigkeit ausgeübt. Er war ein sehr erfahrener Mineralanalytiker und hat auch viele neue Mineralien beschrieben. Ich erwähne hier besonders das hochinteressante Manganosit oder Manganoxydul aus der rühmlichst bekannten Långbangrube in Wermland<sup>1)</sup>. Dieses Mineral, das von dem Kunstwächter Pettersson Lapp etwa 1873 gefunden wurde, krystallisirt regulär und geht an der Luft in Manganit über. Das Mineral liegt zerstreut in einem Mangankalkspath. Ich erinnere weiter an einige Phosphorsäureminerale aus Westana in Schonen<sup>2)</sup> und an Barylith aus Nordmarken<sup>3)</sup>. Er hat sich auch über die Zusammensetzung von Uranpecherz<sup>4)</sup>, Monazit<sup>5)</sup>, Gadolinit<sup>6)</sup> und zirkoniumhaltigen Silikaten geäussert<sup>7)</sup>.

Dass Blomstrand eine polemische Natur war, tritt uns, wie gesagt, in seinen Schriften entgegen. Davon merkte man aber fast gar nichts in seinem täglichen Leben. Er hatte nämlich zugleich ein überaus weiches, empfindsames Gemüth und war daher ein Gefühlsmensch wie nur wenige. In diesen Grundeigenschaften liegt der Schlüssel zu seinem ganzen Leben. Wir können verstehen, dass er seine hellen, glücklichen Tage hatte, aber wir können auch verstehen,

<sup>1)</sup> Geol. För. Förh. Sthm. 2, 179: 3, 123.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1868, 337.

<sup>3)</sup> Geol. För. Förh. Sthm. 3, 128.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1884, 191.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1884, 226.

<sup>6)</sup> Lund's Univ. Arsskrift t. 24.

<sup>7)</sup> Vet. akad. Handl. Sthm. Bih. 12, No. 9.

dass die trüben nicht ausbleiben sollten. Er hatte ein wunderbar schönes Organ, was ihn neben seinen übrigen Eigenschaften zu einem hervorragenden Redner, besonders Gelegenheitsredner, machte; schon als Student wurde er durch diese Fähigkeit eine bemerkte Persönlichkeit. Wenn er als Redner in erhöhte Stimmung kam, war es, als ob unsichtbare Geister Kothurne unter seine Füße geschoben hätten; wenn aber die Stimmung sich senkte, wurde sein Gesicht trübe, ja er weinte. Es waren Schmerzensstränen. Die Jugend, deren Liebling er war, fühlte es, sie streute aber ein bisschen Humor darüber und sagte: »er weint, weil die Atome so klein sind«. Er war ein eifriger Politiker von conservativer Richtung.

Sein tägliches Leben war überaus einfach. In dem Laboratorium, wie zu Hause, fand man ihn immer in einen langen, grauen Schlafrock gekleidet, der ihm lieber wurde, je deutlicher er die Spuren von durchgemachten Campagnen zeigte. Er war ein sehr starker Raucher, und man fand ihn daher fast immer mit einer grossen Pfeife in der Hand, der Tabak lag der Bequemlichkeit wegen lose in der Tasche. Bei guter Laune war er äusserst gemüthlich und angenehm.

Blomstrand's Empfindlichkeit nahm mit der Zeit bedenklich zu. Er sah sich daher genöthigt, sich 1895 von seinem Lehramt zurückzuziehen. Seine Arbeitslust hat er aber bis zuletzt in unvermindertem Grad sich bewahrt. Seine Betheiligung an der Diazofrage, wahrhaft von keiner Schwäche deutend, mag ihn doch wohl mehr angestrengt haben, als ihm gut war. Seine letzte Mittheilung trägt aber keine Spuren davon, dass er daran dachte, sich von seiner lieben Wissenschaft zu trennen. Doch sollte es anders sein. Der Tod kam und nahm ohne Weiteres den Stab aus seiner Hand. Er starb am 5. November 1897.

Die letzten Jahre seines Lebens stand Blomstrand ganz allein. Er war niemals verheirathet, und seine Geschwister waren alle vorangegangen. Sein Begräbniss gab aber Zeugnis von der grossen Hochachtung und Beliebtheit, welche er sich im Leben erworben hatte.

Lasset auch uns ihn zuletzt den guten Altmeister nennen, welcher *Chemia pura* über Alles hier in der Welt liebte und der niemals unterliess, uns daran zu erinnern, dass wir alle auf den Schultern unserer Vorgänger stehen, dass »die neuere Atomtheorie nur eine consequente, durch die Macht vieler neu entdeckter Thatsachen mit Nothwendigkeit hervorgerufene Entwicklung von Berzelius' Atomlehre ist.«

*Peter Klason.*



## Autorenregister.



1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I.  
 2 " " " " " II,  
 3 " " " " " III.

(Vgl. auch die Vorbemerkungen zum Sach-Register.)

### A.

Ach, L., s. Fischer, E.  
 Ahrens, F. B., Spartein 1 195; Synthesen in d. Piperidinreihe 1 533.  
 Ahrens, F. B., u. Meissner, G., Dimethylpyrazin 1 532.  
 Anschütz, R., Gesetz d. Bild. freier Phenolcarbonsäurechloride 1 221; Gesetzmässigkeit bei d. Esterbild. unsymm. aliphat. Dicarbonsäuren 3 2652.  
 Anschütz, R., u. Drugman, J., Darst. v. Dicarbonesternsäuren 3 2649.  
 Arnold, A., Ketohydrazone aromat. Hydrazine 1 1015.  
 Aschan, O., Zinkstaub als oxydir. Agens in Ggw. von Eisessig 1 657.  
 Asher, Th., Deriv. d. Phenyl-1-pyrazolidons-3.5 u. *p*-Tolyl-1-pyrazolidons-3.5 1 1018.  
 Autenrieth, W., Phosphorylir. d. Phenole 2 2369.  
 Auwers, K., Weiteres üb. d. Constitut. d. Dibrompseudocumenolbromids u. ähnl. Verbb. 1 744; Einwirk. von Br auf Phenolalkohole 1 753; Eigenthüml. Nitrirungsprodd. von Phenolen 1 755; Derivate d. *p*-Oxybenzoesäure u. Anissäure 2 1473.  
 Auwers, K., u. Roehrig, H., Neue Oxyazokörper u. Triphendioxazin-derivate 1 988.

### B.

Baeyer, Ad., Doppelaldehyd d. Korksäure 2 1962.  
 Baeyer, Ad., u. Villiger, V.,  $\beta$ -Lacton d. asymm. Dimethyläpfelsäure 2 1954; *cis*- u. *trans*-Isomerie bei Lactonen 2 1958.  
 Baeyer, H. v., u. Hofmann, K. A., Acetodiphosphorige Säure 2 1973.  
 Balbiano, L., Oxydationsprodd. d. Camphersäure 1 289; Constitut. d. Camphersäure 2 1901.  
 Bamberger, Eug., Vergleichend. Versuche über *n*- u. *i*-Diazotate 1 211; Acylierte Nitrosamine 1 366; Einw. von Stickstoffoxyden auf Quecksilberphenyl u. Nitrosobenzol 1 506; Einw. von Alkylhydrazinen auf  $\beta$ -Naphthochinon 1 513; Diazosäuren (Alkylnitramine) 2 1248; Formylphenylhydrazin 2 1263.  
 Bamberger, Eug., u. Einhorn, A., Basen im Fuselöl 224.  
 Bamberger, Eug., u. Hindermann, E., Umlager. d. Phenylsulfaminsäure 1 654.  
 Bamberger, Eug., u. Kunz, J., Umlager. von Sulfonsäuren (II) 2 2274.  
 Bamberger, Eug., u. Meyenberg, A., Phenylhydrazindisulfonsäures K 1 374.

- Bamberger, Eug., u. Renauld, E., Alkylirte u. alkylirte Hydroxylamine 2 2278.
- Bamberger, Eug., u. Rongger, N., Verh. von *n*- u. *i*-Diazotaten geg. Na-Amalgam 1 215.
- Bandow, E., Abkömmlinge d. *i*-Narcotins; Hydrodicotarnin 2 1745.
- Bauer, Eug., s. Haussermann, C.
- Baumann, E., u. Fromm, E., Einw. von S auf ungesätt. organ. Verbb. — Disulfid d. Thiobenzoylthioessigsäure 1 110.
- Baumann, M., s. Scholl, R.
- Baur-Thurgau, A., Derivate d. Butylholuols 1 303.
- Becker, Th., s. Michaelis, A.
- Beckh, W., Constitut. d. Einwirkungsprod. von rauch. Salpetersäure auf Acetessigsäureäthylester 1 152.
- Behr-Bregowski, L., Amidoketone 2 1515.
- Bertini, C., s. Schiff, R.
- Betsch, G., s. Kehrman, F.
- Betti, M., s. Schiff, R.
- Bialobrzewski, M., Tert. Butyltoluol u. seine Nitroprodd. 2 1773.
- Bialobrzewski, M., u. Nencki, M., Acetsalicylsäure 2 1776.
- Biltz, H., Dijodacetylen u. Tetrajodäthylen 2 1200.
- Bischoff, C. A., Studien üb. Verkettungen: XIII. Diäthylsulfonmethan u. Diäthoxymalonsäureester 1 487; XIV. Anilin u. Bromfett-säureester 2 2303; XV. Anilin u. Bromfett-säureamide 2 2310; XVI. Bild. von Säureaniliden 2 2315; XVII. *o*- u. *m*-Toluidin 3 2464; XVIII. *p*-Toluidin 3 2469; XIX. *m*-Xylidin, im Vergl. mit Anilin u. d. Toluidinen 3 2476; XX. Chloraniline 3 2760; XXI. Nitroaniline 3 2764; XXII. Nitrotoluidine, im Vergl. mit d. Nitro- u. Chlor-Anilinen 3 2769; XXIII. *o*- u. *p*-Aminophenol 3 2926; XXIV. Benzylamin 3 3169; XXV. Monomethylanilin 3 3174; XXVI. Äthylanilin 3 3178.
- Bistrzycki, A., u. Flatau, J., Condensat. von Mandelsäure mit Phenolen 1 124.
- Bittó, B. von,  $\alpha$ -Sulfo-*n* capronsäure u. ihre Salze 2 1642.
- Bloier, O., Gasanalyt. Apparate 1 697, 2 1210; Stickstoffverbrennung 2 1269; Vier neue Methoden d. Gasabmessung 3 2753; Neue Methode d. absoluten Gasmessung. (Messen d. reducirt. Gasvolums) 3 3123.
- Blomstrand, C., Bemerkk. zu d. neuesten Arbeiten von Hantzsch 2 1265.
- Blumenfeld, S., s. Graebe, C.
- Blumenfeld, S., u. Friedländer, P., Allgem. Rk. aromat. Chinone 2 1464, 3 2563.
- Blumenthal, F., s. Nietzki, R.
- Borghaus, H., s. Hantzsch, A.
- Brockerhoff, H., s. Stoermer, R.
- Broich, H. von, s. Parthoil, A.
- Bromberg, O., Verbb. d. Alloxans u. Dimethylalloxans mit Semicarbazid 1 131; s. a. Fischer, E.
- Brühl, J. W., Spektrometr. Bestimm. 1 158; Hydrazin, Wasserstoffhyperoxyd, Wasser 1 162; Acylirte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage 1 816.
- Brüll, J., u. Friedländer, P., Flavonderivate 1 297.
- Brunner, H., u. Chuard, E., Monojodbernsteinsäure 1 200.
- Brunner, H., u. Leins, H., Derivate d. Theobromins u. Einw. von  $\text{CHCl}_3$  auf Phenylhydrazin 3 2584.
- Brunner, H., u. Palet, L., Einw. von Chlorkalklg. auf Phenylhydrazin 1 284.
- Buchner, E., Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen 1 117, 1110; *ps*-Phenyl-essigsäure 1 682; Derivate d. Cycloheptans 2 1949.

- Buchner, Ed., u. Rapp, Rud.,  
Alkoh. Gähr. ohne Hefezellen 3 2668.
- Bülow, C., u. Maan, E., *o*-Nitro-*p*-phenyldiamin 1 977.
- Burckhardt, E., s. Nietzki, R.
- Busch, M., u. Rast, A., Cinnolin  
1 521.
- Busch, M., u. Ridder, H., Darst.  
v. Thiosemicarbaziden 1 843; Einw.  
v. Aldehyden auf Thiosemicarbazide  
1 849.
- Buss, F., s. Goldschmidt, H.
- C.
- Callenbach, J. A., Ueb. d. Hage-  
mann'schen Cyclomethylhexanon-  
carbonsäureester u. seine Umwandl.  
in ein Isomeres d. Camphers 1 639.
- Castellaneta, E., Einw. von Tetra-  
zodiphenylchlorid auf Benzol 3 2799.
- Chuard, E., s. Brunner, H.
- Ciamician, G., u. Piccinini, A.,  
N-Methylpyrrolidin 2 1789.
- Ciamician, G., u. Silber, P., Cur-  
cumin 1 192; Hochsiedend. Be-  
standtheile d. Sellerieöles 1 492;  
Spaltungsprodd. d. Sedanonsäure 1  
501; Constit. d. riechend. Bestand-  
theile d. Sellerieöles 2 1419; Seda-  
nonsäure 2 1424; Sedanolsäure u.  
Sedanolid 2 1427.
- Cimatti, A., s. Zanelli, C. U.
- Claisen, L., Isoxazolone 2 1480.
- Clemm, H., s. Fischer, E.
- Cleve, Astrid, Ueber einige Phe-  
nyltriaxole 3 2433.
- Colman, J., Einw. von Hydrazin  
auf Cumenylimidoäther 2 2010.
- Conrad, M., Derivate d. Monobromdi-  
methylacetessigsäureäthylesters (mit  
Kreichgauer u. Ruppert) 1 856;  
 $\delta$ -Dimethylävalinsäure 1 864.
- Conzetti, Alfr., s. Meyer, Rich.
- Cook, Ellen P., Opt. Drehricht. d.  
Asparaginsäure in wss. Lsg. 1 294.
- Crompton, H., Einfl. d. Mol.-Asso-  
ciat. auf d. Erniedrig. d. Gefrier-  
punktes u. d. osmot. Druck v. Lsgg.  
3 2720.
- D.
- Danziger, K., s. Hantzsch, A.
- Dedichen, J., s. Witt, O. N.
- Deguer, O., u. Pechmann, H. von,  
Verh. d. Diazomethans gg. Nitr-  
amide 1 646.
- Demeler, C., s. Paal, C.
- Dennstedt, M., Vereinfach. d. or-  
gan. Elementaranalyse 2 1590, 3  
2861.
- Deybeck, S., s. Paal, C.
- Dieckmann, W., Diketo-1.2-penta-  
methylen (Cyclopentandion-1.2) 2  
1470.
- Diepolder, E., Extractionsapp. 2 1797.
- Drude, P., Physikal. Beitrag z. Con-  
stitut.-bestimm. 1 949.
- Drugman, J., s. Anschütz, R.
- E.
- Edinger, Alb., Einw. von Chlor-  
schwefel auf aromat. Amine 3 2418.
- Ehrhardt, R., Einw. von Furfurol auf  
*p*-Diamine 2 2012; Einw. von Fur-  
furol auf aromat. Hydroxylamine 2  
2016.
- Eibner, A., Aethylidendiphenamin 2  
1444.
- Einhorn, A., s. Bamberger, E.
- Emmerling, O., Butylalkohol Gähr-  
ung 1 451; Schimmelpilzgähr. 1  
454; Bemerkg. zu Gosio: Giftigk.  
arsenhalt. Tapeten 1 1026; Zers. v.  
Fibrin dch. Streptococcen 2 1863;  
chem. u. bacteriolog. Untersuch. d.  
Gähr. d. frischen Grases 2 1869.
- Engler, C., Entsteh. d. Erdöls u. Selbst-  
polymerisat. d. KW-stoffe 2 2358;  
Zers. hochmolekul. KW-stoffe dch.  
mässige Hitze 3 2908.
- Engler, C., u. Grimm, J., Directe  
Abspalt. v. CO u. d. Umsetz. dess.  
mit Wasser 3 2931.
- Engler, C., u. Lehmann, Th., Bil-  
dung von Olefinen, Naphtenen u.

- Benzolkohlenwasserstoffen dch. Destillat. d. Fette unter Ueberdruck 2 2365.
- Engler, C., u. Wild, W., Sogen. »Activirung« d. O u. Superoxydbild. 2 1669.
- Erdmann, H., Einfache Methode z. quantitat. Anal. mit Hilfe d. Telephons 2 1175.
- Erlenmeyer jun., E., Salze. Salze d. Diphenyloxäthylaminbasen 2 1525; Bild. d. Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits u. Glycocoll resp. Benzylamin andererseits 2 1527; Spalt. d. *i*-Hydrobenzöins in opt. active Componenten 2 1531; allgem. Rk. d.  $\alpha$ -Aminosäuren d. Formel R. CH(NH<sub>2</sub>). COOH 3 2896; merkwürd. Umwandlg. einer  $\alpha$ -Ketonsäure in d. zugehörige  $\alpha$ -Aminosäure 3 2976.
- Erlenmeyer jun., E., u. Halsey, J. T., Neue Synthese d. Tyrosins 3 2981.
- Erlenmeyer sen., E., Bemerk. zu d. Abhandlg. von R. Hutzler u. V. Meyer: Untersuch. üb. d. Frage d. Umwandl. d. Buttersäure in *i*-Buttersäure 3 2956.
- Escales, R., Darst. v. AlCl<sub>3</sub> 2 1314.
- Escales, R., s. a. Scholl, R.
- Eschenbach, G., s. Gabriel, S.
- Eschweiler, W., Constitut. d. Säureamide 1 998.
- Euler, W., Synthese u. Constitut. d. Isoprens 2 1989.
- F.
- Feder, O., s. Kehrman, F.
- Feilitzen, H. v., u. Tollens, B., Gehalt d. Torfes an Pentosanen od. furfurolog. Stoffen u. an anderen Kohlenhydraten 3 2571; Gährungsverss. mit Torf 3 2577; angebl. Huminbild. aus Zucker dch. Oxydat. mit KMnO<sub>4</sub> 3 2581.
- Feist, Fr., Existenz condens. Ringe mit Paraverkettung 2 1982.
- Ferlig, Ed., s. Knorr, L.
- Fichter, Fr., u. Gully, E.,  $\delta$ , $\epsilon$ -Heptensäure 2 2047.
- Fichter, Fr., u. Langguth, W.,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyladipinsäure u.  $\delta$ , $\epsilon$ -Hexensäure 2 2050.
- Fireman, P., Einw. einiger Aether auf Phosphoniumjodid 1 1088.
- Fischer, Armin, s. Goldschmidt, H.
- Fischer, Emil, Constit. d. Caffeins, Xanthins, Hypoxanthins u. verwandter Basen 1 549; Neue Synthese d. Harnsäure, d. Hydroxycaffeins u. d. Aminodioxypurins 1 559; App. z. gleichzeit. Erhitzen u. Bewegen von geschlossenen Glasröhren 2 1485; Phenylhydrazone d. Aldehyde 2 1240; Synthese d. Theobromins 2 1839; D. beid. Methyltrichlorpurine 2 1846; Trichlorpurin 2 2220; Synthese d. Hypoxanthins, Xanthins, Adensins u. Guanins 2 2226; Synthese d. Heteroxanthins 3 2400; Tetramethylharnsäure 3 3009; Angebl. Synthese des Xanthins aus HCN 3 3131; Nekrolog auf Ernst Jahns 1 907, auf Carl Remigius Fresenius 2 1349, auf Paul Schottlaender 2 2173.
- Fischer, E., u. Ach, L., Oxydchlorpurin 2 2208.
- Fischer, E., u. Bromberg, O., Caffeidincarbonsäure 1 219.
- Fischer, E., u. Clemm, H., Methyl-1- u. Dimethyl-1.7-Harnsäure 3 3089.
- Fischer, E., u. Frank, Fr., Neuer Abbau d. Theobromins 3 2604.
- Fischer, E., u. Giebe, G., Darst. d. Acetale 3 3053.
- Fischer, Otto, Harmin u. Harmalin 3 2481.
- Fischer, Otto, u. Giesen, C., Einw. von Basen auf Aposafarin 3 2489.
- Fischer, Otto, u. Hepp, Ed., Bezieh. d. Azoniumbasen zu den

- Safraninen 1 391; Einw. von Chlorphosphor auf Rosindon u. Apocsafranon 2 1827.
- Fittig, R., Einw. v. Säureanhydriden auf Säuren u. deren Salze, Bild. v. Ketodilactonen, Ketonsäuren u. Ketonen 2 2145.
- Flatau, J., s. Bistrzycki, A., u. Liebermann, C.
- Flatow, Ph., Cumenylimidoäther 2 2006.
- Fourneaux, E., s. Noelting, E.
- Fränkel, M., Trimethylen-*p*-tolyl-diamin u. *p*-Jodpropylamin 3 2497.
- Frank, Fr., s. Fischer, E.
- Freer, P. C., Constit. einig. Hydrazone 1 736.
- Frenzel, J., s. Zuntz, N.
- Frenzel, K., Fritz, S., u. Meyer, Victor, Beobachtgn. üb. Entw. v. O bei Reduct. 3 2515.
- Freund, M., Thebain 2 1357.
- Friedländer, P., s. a. Blumenfeld, S., u. Brüll, J.
- Friedländer, P., u. Neudörfer, J., Ketocumarane u. einige Condensat.-prodd. dess. 1 1077.
- Friedländer, P., u. Schnell, L. C., Ketone d. Phloroglucinsreihe 2 2150.
- Friedländer, P., u. Taussig, R., Sulfonsäuren d.  $\alpha$ -Naphthols 2 1456.
- Fritz, S., s. Frenzel, K.
- Fromm, E., s. Baumann, E.
- Funk, R., s. Mylius, F.
- G.
- Gabriel, S., u. Eschenbach, G., Dibromdiäthylamin 1 809; Darst. d. Allylamins 1 1124; Derivate d. Acetophenons 1 1126; Notizen üb. Bromäthylamin u. Vinylamin 3 2494; *o*-Dinitrocyandibenzyl 3 3017; Darst. d. Phtalazine 3 3022.
- Gadamer, J., Sinigrin 2 2322; Sinalbin 2 2327; Sinapin 2 2328; Sinapinsäure 2 2330.
- Gallinek, A., *m*- bez. *p*-Amino- $\alpha$ -methylbenzimidazol 2 1909.
- Gattermann, L., u. Koch, J. A., Synthese aromat. Aldehyde 2 1622.
- Gattermann, L., u. Schulze, H., Von d. Sulfosäuren d.  $\alpha$ -Naphthols bez.  $\alpha$ -Naphthylamins sich ableitende Farbstoffe 1 50.
- Gauche, E., s. Kehrman, F.
- Genequand, P., s. Pictet, A.
- Gerock, J. E., Zur Frage d. Fehling'schen Leg. 3 2865.
- Giebe, G., s. Fischer, E.
- Giesel, F., Künstl. Farb. von Kristallen d. Haloidsalze von Alkalimetallen dch. Einw. v. K- od. Na-Dampf 1 156; s. a. Liebermann, C.
- Giesen, C., s. Fischer, O.
- Gillmeister, A., Aromat. Bi-Verbb. 3 2843.
- Glogauer, R., s. Hantzsch, A.
- Goldenberg, M., s. Kehrman, F.
- Goldschmidt, H., u. Buss, F., Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. Azofarbstoffe 2 2075.
- Goldschmidt, H., u. Fischer, A., Isomere Carvylamine 2 2069.
- Goldschmidt, H., u. Merz, A., Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. Azofarbstoffe 1 670.
- Gomberg, M., Tetraphenylmethan 2 2043.
- Gosio, B., Giftigt. arsenhalt. Tapeten 1 1024.
- Graebe, C., u. Blumenfeld, S., 1-Derivate d. Anthrachinons u. Anthracens 1 1115.
- Graentz, P., s. Michaelis, A.
- Graff, G., s. Unger, O.
- Granger, J. D., Synthese d. Piperidins u. seiner  $\beta$ -alkylirt. Homologen 1 1054; Spalt. d. synthet.  $\beta$ -Propylpiperidins in seine activen Componenten 1 1060.
- Green, A. G., u. Wahl, A. R., Oxydat. v. *p*-Nitrotoluolsulfosäure 3 3097.
- Grimm, J., s. Engler, C.
- Gully, E., s. Fichter, Fr.
- Guthzeit, M., Additionsprod. von

- Anilin an Dicarboxylglutaminsäure-ester 2 1757.
- H.**
- Haber, F., u. Weber, A., Verbrenn. d. Leuchtgasos in Gasmotoren 1 145.
- Haertel, F., s. Paal, C.
- Haeussermann, C., u. Bauer, Eug., Abkömml. d. Phenyläthers 1 738.
- Hagenbach, H., s. Nietzki, R.
- Haller, R., u. Kostanecki, St. v., Cinnamyliden-dioxy-3,4-cumaranon 3 2947.
- Halsey, J. T., s. Erlenmeyer jun., E.
- Hantzsch, A., Norm. Diazoverbb. 1 339; Verh. isomerer Diazotate geg. Benzoylchlorid 1 621; Saure Diazoniumchloride 1 1153; Umlager. bromirt. Diazoniumchloride in chlorirte Diazoniumbromide 2 2334; Verwandl. von Nitrosohydroxylaminen in untersulpetrige Säure 2 2356.
- Hantzsch, A., u. Borghaus, H., Einw. von Kaliumsulfid auf Nitrodiazoniumsalze 1 89; Bis-Diazoniumsalze 1 92.
- Hantzsch, A., u. Danziger, K., Diazoeyanide u. Diazoniumcyanid-Doppelsalze 3 2529.
- Hantzsch, A., u. Glogauer, R., Additionsprod. von Azo- u. Diazo-Körpern mit Benzolsulfinsäure 3 2548.
- Hantzsch, A., u. v. Hornbostel, E., Isomerie d. Anile u. Hydrazone 3 3003.
- Hantzsch, A., u. Perkin, F. M., Diazoamidoverbb. 2 1394; Wander. von Diazogruppen 2 1412.
- Hantzsch, A., u. Schmiedel, M., Diazosulfonate u. freie Diazosulfonsäuren 1 71.
- Hantzsch, A., u. Singer, M., Producte aus Diazokörpern u. Benzolsulfinsäure 1 312; Benzoyldiazobenzol 1 319.
- Harries, C., Berichtig. 1 460.
- Harries, C., u. Lehmann, F., Einwirk. von Hydroxylamin auf Phoron 1 230; 3 2726.
- Heinze, B., s. Pechmann, H. v.
- Helwig, W., s. Köhrmann, F.
- Hemmy, A. S., s. Ruhemann, S.
- Hempel, W., Elementaranalyse unter Druck in d. Autoclave 1 202.
- Henrich, F., Deriv. d. Aminoococins u. Methylaminoococins 1 1104.
- Henriques, R., Cerotinsäure u. Cerylalkohol 2 1415.
- Henry, L., Nitrite Alkohole 2 2206.
- Hentschel, W., Chlorstickstoff 2 1434, 1792; Darst. von Chlorstickstoff 3 2642; Einw. von Chlorstickstoff auf Anilin, Methyl- u. Dimethyl-Anilin 3 2643.
- Hepp, Ed., s. Fischer, Otto.
- Herrmann, F., Problem, die Anzahl d. isom. Paraffine d. Formel  $C_nH_{2n+2}$  zu bestimmen 3 2423.
- Herz, W., Deriv. d. Piperazins 2 1584; s. a. Ladenburg, A.
- Herzig, J., Luteolin 1 656.
- Herzig, J., u. Schiff, F., Guajakharz 1 378.
- Hesse, J., Deriv. d. Acetals 2 1438.
- Hesse, O., Flechtstoffe 1 357, 2 1933.
- Heubach, W., s. Jannasch, P.
- Heusler, Fr., Zusammensetz. d. schottischen Schiefertheeröle, Beitrag z. Theorie d. Theerbild. 3 2743.
- Hewitt, J. T., u. Pope, F. G., Verbb. von HCl mit Azophenolen 2 1624.
- Hindermann, E., s. Bamberger, E.
- Hinsberg, O., Benzolsulfinsäure als Reagens 3 2803.
- Hirsch, B., Halogenisirte Diazoniumchloride 1 1148.
- Hodurek, O., Constitut. eines Bromphenacetins 1 477.
- Hofmann, K. A., s. a. Baeyer, H. v.
- Hofmann, K. A., u. Marburg, E. C., Verbb. von Hydrozin mit Hg-Salzen 2 2019.

- Hopkins, G. F., Einw. d. Halogene auf Eiweiss 2 1860.
- Hornbostel, E. v., s. Hantzsch, A.
- Howard, C. C., *p*-Amidophenoxyessigsäure u. Deriv. ders. 1545, 2 2108.
- Hutzler, R., u. Meyer, Victor, Untersuch. z. Frage d. Umwandl. von Buttersäure in *i*-Buttersäure 3 2519.
- J.
- Jackson, C. Loring, u. Torrey, H., Oxyd d. Dichlordimethoxybenzoldibenzoats 1 527.
- Jahn, H., Associat. od. Dissociat.? Erwid. an d. Hl. H. Crompton u. l. Traube 3 2982.
- Jakowkin, A., Dissociat. d. Chlorhydrats in wss. Lsg. bei 0° 1 518.
- Jaunasch, P., u. Heubach, W., Einw. v. Na auf Dibrommesitylen 1 1073.
- Jeffreys, E., Darst. d. höheren Amine d. aliph. Reihe; Pentadecylamin 1 898.
- Johannsen, F., s. Kunckell, Fr.
- Jolles, A., Auftreten u. Nachweis v. Nucleohiston im Harn 1 172.
- Jovitschitsch, M. Z., React. zw. *i*-Nitrosoacetessigester u. salzs. Hydroxylamin 3 2421; Verbb., welche einen bis jetzt unbekannt. Ring enthalten 3 2426; Ueber d. Fehling'sche Lsg. 3 2431.
- Jovitschitsch, M. Z., s. a. Losanitsch, S. M.
- Jorissen, W. P., Vorgang d. Sauerstoffactivir. 2 1951.
- Jugilewitsch, A., s. Meyer, Rich.
- K.
- Kahan, M., Diacetonalkamin 2 1318.
- Kalkow, F., s. Vorländer, D.
- Kaufmann, Victor, Analogon d. Indigos in d. Indenreihe, Diphtalyläthen 1 332.
- Kehrmann, F., u. Betsch, G., Diamino-1,4-quinon 2 2096.
- Kehrmann, F., u. Feder, O., D. fünfte Isomere d. Rosindulins 3 2637.
- Kehrmann, F., u. Gaube, E., Nitro- u. Amino-Deriv. d. Phenonaphthoxazons 2 2130.
- Kehrmann, F., u. Goldenberg, M., Azochinone 2 2125.
- Kehrmann, F., u. Helwig, W., Salze d. Phenyl-*i*-naphthophenazoniums u. Einw. v. Aminbasen auf dieselben 3 2620.
- Kehrmann, F., u. Schaposchnikoff, W., Salze d. Phenylphenazoniums u. Phenyl-naphthophenazoniums sowie Einw. v. Alkalien u. Aminen auf dieselben 3 2620; Ueberföhr. d. Phenylphenazoniums in Phenosafranin u. d. *i*-Rosindulins von Nietzki u. Otto in Naphthophenosafranin 2 1565.
- Kenrick, F. B., Racem. Umwandl. d. Ammoniumbimalats 2 1749.
- Kerp, W., Umwandl. v. Nitriten in Cyanide 1 610; Substit. Amineäuren u. Imide d. asymm. Dimethylbernsteinsäure 1 613.
- Kerp, W., u. Unger, K., Substit. Amide d. Oxalsäure 1 579; Semioxamazid 1 585.
- Kippenberg, H., Aromat. Aminoalkohole u. deren Deriv. 1 1130; Phenpenthiazole 1 1141.
- Kirpal, A., Reduct. arom. Nitro-körper 2 1597.
- Kjellin, C., *p*-substit. Hydroxylamine 2 1891; Isomerieerschein. bei d. Prodd. d. Einw. v. Diazoniumsalzen auf Acetessigester 2 1965; Einw. v. Br auf *p*-Benzylhydroxylamine u. d. Constit. d. Bisnitrosylbenzyle 2 1969.
- Kjellin, C., u. Kuylenstjerna, K., *p*-Nitrobenzylhydroxylamin 1 517; Neue Bildungsweise d. Bisnitrosylbenzyle 2 1896.
- Klason, P., Nekrolog auf C. W. Blomstrand 3 3227.
- Kling, M., Alkylirte Imide d. Pyroweinsäure u. Condensat. v. Alkyl-

- Tartrimiden mit Säurechloriden 3 3039.
- Knapp, Th., s. Nietzki, R.
- Knorr, L., Aminoäthylalkohol (Äthanolamin-1,2) 1 909; Diäthanolamin 1 916; Triäthanolamin 1 918; Verh. d. O-Ester d. Carbostryls u.  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -lepidins geg. Halogenalkyle 1 929; Addit. v. Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin 1 933; Addit. v. Jodmethyl an Methylchinaldon 1 922; Berichtigung 2 1492; Isom. Diacetbernsteinsäureester 3 2387.
- Knorr, L., u. Fertig, Ed., Verh. d.  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxychinaldins geg. Jodmethyl 1 937.
- Knorr, L., u. Rabe, P., Addit. prodd. d. Methylchinaldons mit Benzoylchlorid 1 927.
- Koch, E., s. Pinnow, J.
- Koch, J. A., s. Gattermann, L.
- Koenigs, W., Loiponsäure u. Hexahydrocinchomeronsäure 2 1326; Derivate d. Merochins u. d. Cincho-loiponsäure 2 1332.
- Kossel, A., Nekrolog auf Eug. Baumann 3 3197.
- Kostanecki, St. v., Dioxy-3',4'-benzalindandion 2 1183.
- Kostanecki, St. v., s. a. Haller, R.
- Kostanecki, St. v., u. Łączkowski, L., Monooxybenzalindandione 2 2138.
- Kowalski, M., u. Niementowski, St. v., Amidine d. Anthranilsäure 2 1186.
- Kreichgauer, s. Conrad, M.
- Kretzer, H., Jodosobenzoësäuren 2 1943.
- Kreutz, Felix, Bemerk. zur Abhandl. von F. Giesel: Künstl. Färb. von Krystallen d. Haloidsalze d. Alkalimetalle dch. K- od. Na-Dampf 1 403.
- Kroeker, K., Elementaranalyse in d. Berthelot'schen Bombe 1 605.
- Küster, W., Oxydationsprodd. d. Hämatoporphyrins u. Zusammensetz. d. nach versch. Methoden dargestellten Hämins 1 105; Spaltungsprod. d. Gallenfarbstoffs, Biliverdinsäure 2 1881.
- Kunckell, Fr., Phenacylverb. 1 573; Halogenisirte Ketone 1 577, 2 1713.
- Kunckell, Fr., s. a. Michaelis, A.
- Kunckell, Fr., u. Johannsen, F., Einw. v. Chloracetylchlorid auf Phenol u. dessen Aether 2 1714.
- Kunz, J., s. Bamberger, E.
- Kunz-Krause, H., Kaffeegerbsäure (Glykosylkaffeensäure u. deren Abbau zu Kaffeensäure, Vinylbrenzcatechin u. Brenzcatechin 2 1617.
- Kuriloff, B., Titrimetr. Bestimm. v. Gemischen v. Äthylalkohol u. Essigsäureäthylester 1 741.
- Kuylentjerna, K. G., s. Kjellin, C.

## L.

- Lachmann, A., Einw. v. Zinkäthyl auf Phenyljodidchlorid 1 887.
- Łączkowski, L., s. Kostanecki, St. v.
- Ladenburg, A., Racemie u. Wärmestönungen b. Vermisch. v. Flüssigkeiten 1 485; Existenz condensirt. Ringe mit Paraverkett. 2 1586.
- Ladenburg, A., u. Herz, W., Benzylimide der Aepfelsäure 2 1582; Existenz condensirt. Ringe mit Paraverkett. 3 3043.
- Langguth, W., s. Fichter, Fr.
- Lauenstein, O., s. Weinland, R. F.
- Lehmann, F., s. Harries, C.
- Lehmann, Th., s. Engler, O.
- Lehmkuhl, J. N., *i*-Propyl-3- u. *i*-Butyl-3-*i*-Chinolin 1 889.
- Leins, H., s. Brunner, H.
- Lepel, F. v., Oxydat. d. N durch elektr. Funken u. Lichtbogen 1 1027.
- Ley, H., Hydrolyt. Dissociat. 2 2192.
- Liebermann, C., Tautom. d. *o*-Aldehydsäuren (III.) 1 691; Nekrolog auf Hugo Kunheim 1 789; auf Victor Meyer 2 2157; Farbstoff-

- gruppe aus Anhydrobisdiketohydrinden § 3187.
- Liebermann, C., u. Flatau, J., Cöralignonfarbstoffe I 284.
- Liebermann, C., u. Giesel, F., Cuskygrinhydrat I 1113.
- Liebermann, C., u. Voswinkel, H., Cochenillefarbstoff I 688, 2 1731.
- Liebrecht, A., Jodderivate von Eiweisskörpern (Casein) 2 1824.
- Lipp, A., Anal. einer neu aufgefundenen Jodquelle I 309.
- Lippmann, Ed. O. v., Seltene Aschenbestandtheile aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen § 3037.
- Lippmann, Ed., u. Regensdorfer, C., Einw. von Dichloräthylamin auf Aethylamin 2 2053.
- List, E., s. Wohl, A.
- Löb, W., Einw. von Na auf Nitrobenzol 2 1572.
- Löloff, Sb-Derivate d. Anisols und Phenetols § 2834.
- Löwy, R., Gallacetophenon 2 1465.
- Losanitsch, S. M., Isomeriearten bei d. Homologen d. Paraffin-Reihe 2 1917; Bemerk. zu d. Hermannschen Mitth.: D. Anzahl d. isom. Paraffine § 3059.
- Losanitsch, S. M., u. Jovitschitsch, M. Z., Chem. Synthesen mittels d. dunklen elektr. Entlad. I 135.
- Lowitsch, L., s. Paal, C.
- Lutter, Ed., *m*-Nitrobenzylverb. I 1065.
- Lutz, O., s. Walden, P.
- M.**
- Maass, E., u. Wolfenstein, R., Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydro-*i*-chinolin 2 2189.
- Maercker, M., Fortschritte d. Agriculturechemie in d. letzten 25 Jahren I 464.
- Manasse, O., Oxycampher I 659.
- Manasse, O., u. Samuel, E., Rkk. d. Campherchinons § 3157.
- Manassein, M. v., Z. Frage von d. alkoh. Gähr. ohne lebende Hefezellen § 3061.
- Mann, Eug., s. Bülow, C.
- Marburg, E. C., s. Hofmann, K. A.
- Markownikoff, W., Neue Bestandtheile d. kaukas. Naphta I 674; Bemerkk. zu Zolinsky's: Untersuch. in d. Hexamethylenreihe 2 1211; Einw. v. HJ auf cykl. Verb. bei hoher Temp. 2 1214; Methyloxyklopentane versch. Ursprungs u. einige ihrer Derivate 2 1222.
- Mayer, B., s. Plöchl, J.
- Mc. Coy, H. N., Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf d. Chloride von Carbodiphenylimid, Synthese von Anilinochinazolinverb. I 1090; 2 1682.
- Meissner, G., Neue Bildungsweise d. Mesoweinsäure u. ihre Imide 2 1574; s. a. Ahrens, F. B.
- Melikoff, P., u. Pissarjewsky, L., Ueberursäure u. ihre Salze § 2902; Ammoniumhyperoxyd § 3144.
- Menschutkin, N., Z. Kenntn. d. aliph. Kohlenstoffketten § 2775; Regelmässigkeit d. Siedepunkte der isom. aliph. Verb. § 2784; Einfl. d. Seitenketten auf d. Vertheil. d. Umsetzungsgeschw. im Benzolring § 2966.
- Merz, A., s. Goldschmidt, A.
- Messinger, C., Seleno-Arsenate I 797; Natriumthioselenid I 805; s. a. Szarvasy, E.
- Meyer, Alfr., s. Noelting, E.
- Meyer, Jacob, Umwandl. v. Aminen in Phenole § 2568.
- Meyer, L., s. Möhlau, R.
- Meyer, Rich., Einw. von Oxalester auf arom. Aminokörper (II) I 768.
- Meyer, Rich., u. Conzetti, Alfr., Dioxy-3,6-xanthon I 969.
- Meyer, Rich., u. Jugilewitsch, A., Ester d. Phtal- u. Tetrachlorphtal-Säure I 780.

- Meyer, Rich., u. Müller, Wilh., Einw. von Oxalester auf aromat. Aminokörper (III, IV) 1 770, 775.
- Meyer, Victor, s. a. Frenzel, K., u. Hutzler, Rud.
- Meyer, V., u. Molz, W., Angebl. Umlager. in d. Mesitylensäure 2 1270; *o*-Duroiccarbonsäure 2 1277.
- Meyer, V., u. Recklinghausen, M. v., Vorarbeiten zu einer Untersuch. üb. Dampfdichtebestimm. b. extremen Hitzeegraden 2 1926.
- Meyer, V., u. Saam, E., Zeitl. Verlauf d. Oxydat. v. Gasen dch. Flüssigk. 2 1935.
- Meyer, V., u. Scharvin, W., Hexahydrobenzophenon u. seine Oxime 2 1940.
- Meyer, V., u. Weil, H., Isomere d. Triphenylacrylsäure u. Umlager. dieser in jene 2 1281.
- Meyerhoffer, W., Anwend. d. chem. Gleichgewichtslehre auf complexe anorgan. Verbb. 2 1804; Un-einengbare Legg. 2 1810.
- Michaelis, A., Unsymm. Alkylphenylhydrazine u. Derivate ders. 3 2809; Organ. Verbb. mit anorgan. Radicalen 3 2821.
- Michaelis, A., und Becker, Th., Constitut. d. phosphorig. Säure 1 1003.
- Michaelis, A., u. Graentz, P., Thionylderiv. d. aliph. Diamine 1 1009.
- Michaelis, A., u. Kunczell, Fr., Organ. Se-Verbb. 3 2823.
- Michaelis, Hugo, Automat. Gasverschluss beim Absperrend. Wasserleit. 1 282.
- Miller, W. v., u. Rohde, Carminsäure 2 1759.
- Mjösen, A., Polymethacrylsäure 2 1227.
- Möhlau, R. u. Meyer, L., Bismarckbraun 2 2203.
- Molz, W., s. Meyer, V.
- Morse, H. N., Reduct. von Uebermangansäure dch. Mangansuperoxyd 1 48.
- Mudford, F. G., s. Naumann, A.
- Müller, Wilh., s. Meyer, Rich.
- Muthmann, W., u. Seitter, E., Schwefelstickstoff 1 627.
- Mylius, F., u. Fank, R., Hydrate d. Cadmiumsulfats 1 824; Löslichkeit d. Salze 2 1716.
- N.
- Nahke, A., Dithiénylphenylmethan u. Nitro- u. Amino-Derivate, sowie ihre Sulfonsäuren 2 2033; Condensat. von Jodthiophen mit Benzaldehyd u. von Thiophen mit Aldehyden 2 2037; Dithiénylälthylmethylketon od. Acetyl- $\alpha$ -dithiénylathan  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}_3$  2 2040; Dithiénylathan u. Dithiénylälthylen, Condensat. von Thiophen mit Benzotrichlorid dch.  $\text{AlCl}_3$  2 2041.
- Naumann, A., u. Mudford, F. G., Einw. einer Misch. von Cl u.  $\text{H}_2\text{O}$ -dampf auf glühende Kohle 1 347.
- Nencki, M., Organ. Synthesen dch. Abspalt. von Halogenwasserstoff mittels  $\text{FeCl}_3$  2 1766; s. a. Bia-lobrzeski, M.
- Nencki, M., u. Stoeber, E., Einw. d. Säurechloride auf Benzol u. d. einatom. Phenole bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  2 1763.
- Nernst, W., Elektrolyt. Zersetz. wss. Legg. 2 1547.
- Nendörfer, J., s. Friedländer, P.
- Neumeister, R., Bemerk. zu Ed. Buchner's Mittheil. üb. »Zymase« 3 2963.
- Niementowski, St. v., Neue Methoden z. Darst. d. Anhydroverbb. 3 3062; Einw. d. Ester auf aromat. Amine 3 3071; s. a. Kowalski M.
- Nietzki, R., u. Blumenthal, F., Dichinoyltrioxim u. Tetrannitrophenol 1 181.
- Nietzki, R., u. Burckhardt, E., Chinofide Derivate d. Phenolphthaleins 1 175.
- Nietzki, R., u. Hagenbach, H., Reduct. d. Pikramids 1 539.

- Nietzki, R., u. Knapp, T., Einw. von Untersalpetersäure auf Naphtol-2,6-sulfosäure 1 187; Derivate d. Dioxy-2,7-naphtalins 1 1119.
- Nietzki, R., u. Schedler, A., Synthese d. symm. Tetraaminobenzols mittels Dinitrodichlorbenzol 2 1666.
- Noelting, E., Neue Bildungsweise von Farbstoffen d. Malachitgrünreihe 3 2588.
- Noelting, E., u. Fourneaux, E., Reductionsprodd. d. nitrierten Dimethylanilins 3 2930.
- Noelting, E., u. Meyer, Alfr., Aromat. Oxyketone 3 2590.
- Noelting, E., u. Wegelin, F., Triazinderivate d. Chrysoïdins u. *o*-Aminoazotoluols 3 2595.
- O.
- Oesterreich, M., Reduct.- u. Oxydat.-Vers. am  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol, sowie Condensat. desselb. mit Acetaldehyd 2 2254.
- Osborne, W., s. Thielo, J.
- Ostwald, W., Nekrolog auf Fr. Stohmann 3 3214.
- Otto, R., u. Stoffel, F., Das zweite Stilben 2 1799.
- P.
- Paal, C., u. Demeler, C.,  $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-Pyridin u. -Piperidin 2 1499.
- Paal, C., u. Deybeck, S., *p*-Tolylsulfnitrosaminsäure 1 880.
- Paal, C., u. Haertel, F., Derivate d. Diacet- u. Dibenzoyl-Bernsteinsäureesters 2 1991.
- Paal, C., u. Lowitsch, L., Benzylsulfaminsäure u. Deriv. d. Benzylsulfnitrosaminsäure 1 869.
- Paal, C., u. Poller, H., Einw. von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Hydroxylamin 1 58.
- Paal, C., u. Sprenger, H., *p*-Nitrobenzylbasen 1 61.
- Partheil, A., u. Broich, H. v., Gebromte Basen d. Fettreihe 1 618.
- Pauly, H., Condensat. von Aceton mit Acetessigester 1 481.
- Pawlewski, Br., Sulfurylchlorid 1 765; Unsicherheit d. Guajak-Rk. auf wirksame Diastase 2 1313; Theorie d. Lsgg. 3 2805.
- Pechmann, H. v., Bas. Cumarine 1 277; Gemischte Amidine 2 1779; Glyoxalosazon aus Formaldehyd 3 2459; Einw. von Diazomethan auf Nitrosobenzol 3 2461, 2871; Vinylidenoxanilid 3 2791; s. a. Degner, O.
- Pechmann, H. v., u. Heinze, B., Gemischte Amidine 2 1783.
- Pechmann, H. v., u. Wolmann, L., Hydrochinontetracarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester 3 2569.
- Pelet, L., s. Brunner, H.
- Perkin, F. M., s. Hantzsch, A.
- Petrenko-Kritschenko, P., u. Plotnikoff, D., Umwandl. d. Tetrahydropyrronderivate 3 2801.
- Piccinini, A., s. Ciamician, G.
- Pictet, A., u. Goequand, P., Jodmethylate d. Nicotins 2 2117.
- Piloty, O., Neue Totalsynthese d. Glycerins u. d. Dioxyacetons 3 3161.
- Piloty, O., u. Ruff, O., Reduct. d. tert. Nitro-*t*-butylglycerins u. Oxim d. Dioxyacetons 2 1656; Aminoalkohole d. Fettreihe 2 2057.
- Piloty, O., u. Stock, A., Quantitat. Trenn. d. As. vom Sb 2 1649.
- Pinner, A., Einw. v. Hydrazin auf d. Imidoäther 2 1871.
- Pinnow, J., Unterscheid. aromat. Nitramine 1 833; Reduct. d. *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins 3 3119.
- Pinnow, J., u. Koch, E., Aminoazimidobenzol 3 2850; Derivate d. *p*-Aminodimethylanilins 3 2860.
- Pinnow, J., u. Wegner, M., Derivate d. Tetramethyl-*m*-phenylendiamins 3 3110.
- Pissarjewsky, L., s. Melikoff, P.
- Piutti, A., *o*-Brom-*p*-äthoxyphenylsuccinimid (Bromopyrantin) 2 1170.

- Flöchl, J., u. Mayer, B., Phenylglycerinsäuren 2 1600.  
 Plotnikoff, D., s. Petrenko-Kritschenko, P.  
 Poller, H., s. Paal, C.  
 Pope, F. G., s. Hewitt, J. F.  
 Posner, Th., *o*-Cyanbenzaldehyd 2 1693.  
 Pott, R., s. Weber, K.  
 Prall, Fr., s. Stoermer, R.  
 Preyer, W., Synthese d. Hämoglobins 1 190.  
 Procházka, J., Oxydat. d. Naphtalins mit  $\text{KMnO}_4$  3 3108.
- E.
- Rabe, P., Isoxazolone 2 1614; s. a. Knorr, L.  
 Raikow, P. N., Condensat. d. Acetons dch. Kochen mit überschüss. Zinkchlorid 1 905.  
 Rapp, Rud., s. Buchner, Ed.  
 Rast, Alb., s. Busch, M.  
 Recklinghausen, M. v., s. Meyer, V.  
 Regensdorfer, C., s. Lippmann, Ed.  
 Reichard, C., Einw. d. arsenig. Säure auf Metalloxyde, Oxychloride u. Amidochloride 2 1913.  
 Reissert, A., Einw. von Oxalester u. Na-Äthylat auf Nitrotoluol, Synthese nitriert. Phenylbrenztraubensäuren 1 1030.  
 Renaud, E., s. Bamberger, E.  
 Reverdin, F., Gelber Farbstoff aus Dinitrofluorescein 1 332; Wander. d. Jodatoms bei d. Nitrir. von arom. Jodderivaten 3 2999.  
 Richarz, F., Elektrolyt. Bild. d. Ueberschwefelsäure 2 1326.  
 Richter, O., s. Stoermer, R.  
 Ridder, H., s. Busch, M.  
 Rimbach, E., Löslichk. u. Zersetzlichk. von Doppelsalzen in Wasser 3 3073.  
 Rinman, E. L., Ditriazolverb. aus Cyanphenylhydrazin u. Cyanhydrazin 2 1193.  
 Ris, C., u. Simon, C., *p*-Dinitrobenzylidisulfosäure 3 2618.  
 Roehrig, H., s. Auwers, K.  
 Röhmann, F., Bei d. Trypsinverdauung aus d. Casein entsteh. Prodd. 2 1978; Nekrolog auf Rudolf Heidenhain 3 2383.  
 Rogow, M., Anilide d. Phtalsäure 2 1442; Phtalsäure- u. Bernsteinsäure-Engenolester 2 1795.  
 Rohde, s. Miller, W. v.  
 Rongger, N., s. Bamberger, E.  
 Ruff, O., s. Piloty, O.  
 Ruhemann, S., Pyrimidone 1 821; Einw. v. Hydroxylamin auf Dicarboxyglutaminsäureester 1 1083; 2 2031; Einw. von  $\text{CHCl}_3$  u. alkoh. Kali auf Phenylhydrazin 3 2869.  
 Ruhemann, S., u. Hemmy, A. S., Pyrimidine 2 1438; Dicarboxyglutaminsäureester 2 2022.  
 Rupe, H., Deriv. d. Anthranilsäure 1 1097; Derivate d. Guajacols 3 2444.  
 Rupe, H., u. Věstečka, J., Unsymm. Phenylhydrazinverb. 1 1101.  
 Ruppert, s. Conrad, M.  
 Rust, E., Organ. Te-Verb. 3 2828.
- S.
- Saam, E., s. Meyer, V.  
 Sabanejeff, A., Structurism. bei anorgan. Verb. 1 285.  
 Salzer, Th., *o*-Äthylbenzoes. Calcium u. meine Krystallwasser-Theorie 1 103; Norhemipins. Salze u. meine Krystallwasser-Theorie 1 1101; Salzed. Phtalsäuren u. meine Krystallwasser-Theorie 2 1496.  
 Samuel, E., s. Manasse, O.  
 Schaposchnikoff, W., s. Kehrman, F.  
 Scharvin, W., Oxime d. Hexahydrobenzophenons u. Hexahydropropiofenons 3 2862; s. a. Meyer, V.  
 Schedler, A., s. Nietzki, R.  
 Schiff, F., s. Herzig, J.  
 Schiff, H., Furfurobenzidin 2 2302; Polyaspartsäuren 3 2449.

- Schiff, R., u. Bertini, C., Synthese substit. Biketobihydropyrrolcarbon-säureester mittels Oxalessigester u. Aldehydoaminbasen 1 601.
- Schiff, R., u. Betti, M., Condensat-prodd. d. Methylisoxalons mit Aldehyden u. Aceton 2 1337.
- Schiff, R., u. Viciani, G., Isoxazolone 1 1159.
- Schmiedel, M., s. Hantzsch, A.
- Schmidt, R., s. Tiemann, F.
- Schnell, L. C., s. Friedländer, P.
- Scholl, R., Bild. von Isoxazolin-derivaten aus Ketoaldehyden u. Nitrosoketonen 2 1287.
- Scholl, R. u. Baumann, M., Methyl-1-oxindoäthyl-3-isoxazonoxim-2 2 1292.
- Scholl, R., u. Escales, R., Saure Salze d. Mono- u. Dimethylavilins 3 3134.
- Scholtz, M., Diacetyl-lutidin 2 2295.
- Schramm, M., Einw. v. HBr auf Butallylmethylcarbinol 1 636.
- Schulze, E., Stickstoffhalt. Bestandtheil d. Keimpflanzen von Ricinus communis 2 2197.
- Schulze, E., u. Winterstein, E., Spaltungsprod. d. Arginins 3 2879.
- Schulze, E., s. Gattermann, L.
- Seitter, E., s. Muthmann, W.
- Sembritzki, K., Malonyldiäthylharnstoff u. Diäthyl-1,3-harnsäure 2 1814.
- Semmler, Fr. W., s. Tiemann, F.
- Siegfried, M., Nekrolog auf Edmund Drechsel 2 2168; Zur Frage d. Fehling'schen Lsg. 3 3133.
- Silber, P., s. Ciamician, G.
- Simon, C., s. Ris, C.
- Singer, M., s. Hantzsch, A.
- Söderbaum, H. G., Einw. d. Acetylene auf Cuprisalze 1 760, 814; Acetylen als quantit. Reagens 1 902, 3 3014.
- Sprenger, H., s. Paal, C.
- Stavenhagen, A., Z. Kenntniss d. Gährungserscheinungen 3 2422, 2968.
- Stobbe, H., Condensat.  $\gamma$ -disubstituirter Itaconsäureester mit Aldehyden u. Ketonen 1 94.
- Stock, Alfr., s. Piloty, O.
- Stoerber, E., s. Nencki, M.
- Stoermer, R., Synthese v. Cumaron u. Cumaronderiv. aus Phenoxylacetale 2 1700, 1711.
- Stoermer, R., u. Brockerhoff, H., Nitrophenacetole u. Synthese d. Methyl-2-phenmorpholins ( $\beta$ -Methyldihydrobenzoparoxazins) 2 1631.
- Stoermer, R., u. Prall, Fr., Disubstit. Aminoacetale u. Darst. homologer Betaïne u. Choline 2 1504.
- Stoermer, R., u. Richter, O., Nitrir. d. Cumarons 2 2094.
- Stoffel, F., s. Otto, R.
- Syniewski, W., Ueb. d. lösliche Stärke 3 2415.
- Szarvasy, E., Einw. v. Methylalkohol auf Magnesiumnitrid 1 305; Magnesiummethylat 1 806; Arsenmonoselenid u. d. Dampfdichte d. Se 2 1244; Methylkoblen. v. methylschwefigs. Mg 2 1836.
- Szarvasy, E., u. Messinger, C., Molekulargröße d. Arsenamphidverbb. 2 1343.

## T.

- Täuber, E., u. Walder, F., Bismarckbraun 2 2111, 3 2899.
- Tausig, R., s. Friedländer, P.
- Tcherniac, J., Darst. d. Monobromnitromethans 3 2588.
- Thiele, J., u. Osborne, W., Derivate d. Prozens 3 2867.
- Thiemich, J., Piperonyl-Picolin 1 1578.
- Tiemann, F., Ueb. Campher 1 242, 321, 404; Campholen 1 594.
- Tiemann, F., u. Schmidt, R., Künstl. Darst. v. Pulegon aus Citronellal 1 22;  $d$ - u.  $l$ -Configurat. in d. Citronellalreihe 1 83.
- Tiemann, F., u. Semmler, Fr. W., Abbau von Tanacetketoncarbonsäure 1 429.

Tollens, B., s. Feilitzen, H. v.,  
u. Weber, K.

Torrey, H., s. Jackson, C. Loring.

Traube, H., Krystallform opt.-act.  
Körper 1 288.

Traube, I., Atomrefractionen von C,  
H, O u. d. Halogenen 1 39; Atom-  
refractionen d. N 1 43; Molekular-  
gewichtsbest. homogener Flüssigk.  
1 265.

Traubert, F., s. Vanino, L.

Tryller, H., Laboratoriumsturbine 2  
1729.

## U.

Ullmann, G., Naphtoketocoumaran u.  
seine Condensat.-prodd. 2 1466.

Unger, K., s. Kerp, W.

Unger, O., Derivate d. Benzopara-  
thiazins 1 607.

Unger, O., u. Graff, G., Einw.  $\alpha$ -  
bromirt. Säuren u. Ketone auf  $\alpha$ -  
Aminothiophenol 3 2389.

## V.

Vanino, L., Verh. d. deh. unter-  
phosphorige Säure gefällten Elemente  
geg.  $H_2O_2$  u. Anwend. d. Rk. zum  
qualitat. Nachweis von As, Sb u.  
Bi bei Ggw. von Edelmetallen 2  
2001; Acylsuperoxyde 2 2003.

Vanino, L., u. Traubert, F.,  
Quantit. Bestimm. d. Hg-oxydsalze  
2 1909, 3 2808.

Viciani, G., s. Schiff, R.

Villinger, V., s. Baeyer, Ad.

Vongerichten, E., Morphinme-  
thylhydroxyd 1 354; Stickstofffreie  
Spaltungsprodd. d. Morphins 3 2439.

Vorländer, D., Einw. von Benzalde-  
hyd auf Ketone 2 2261.

Vorländer, D., u. Kalkow, F.,  
Hydrir. d. Orcins 2 1801; Benzal-  
pinakolin 2 2268.

Voswinckel, H., s. Liebermann, C.

Votoček, Condensat. d. Methylfurols  
mit Phloroglucin 2 1195.

Všetečka, J., s. Rupe, H.

## W.

Wahl, A. R., s. Green, A. G.

Walden, P., Krystallform opt.-act.  
Körper 1 98; Stereoisom. Chlor-  
brombernsteinsäuren 3 2883; Ein-  
neues, d. Drehungsvermögen ver-  
größernd. Mittel 3 2889; Gegen-  
seit. Umwandl. opt. Antipoden 3  
3146; Opt. Verh. d. Tannins 3  
3151.

Walden, P., u. Lutz, O., Gegen-  
seit. Umwandl. opt. Antipoden 3 2795.

Walder, F., s. Täuber, E.

Wallach, O., Verbb. d. Thujonreihe  
1 423; Condensat.-prodd. cyclischer  
Ketone (III) 1 1094.

Weber, A., s. Haber, F.

Weber, K., Pott, R., u. Tollens, B.,  
Verbb. v. Formaldehyd mit Harn-  
säure 3 2514.

Weber, K., u. Tollens, B., Form-  
aldehydderivate d. mehrwerthigen  
Alkohole u. Säuren d. Zuckergruppe  
3 2510.

Wedekind, E., Verh. aromat. Diazo-  
chloride geg. Benzamidoguanidin  
1 444; Neue Synthese phenylirt.  
Tetrazolabkömml. 1 449; Oxydat.  
d. sich vom Acetyl, Benzoyl u. Me-  
than ableitend. Formazylverbb. 3  
2993.

Wegelin, F., s. Noeltling, E.

Wegner, M., s. Pinnow, J.

Weil, H., Mesitylendiketone 2 1235;  
s. a. Meyer, V.

Weinland, K. F., u. Lauenstein,  
O., Fluoroxyjodate 1 866.

Welt, I., Verh. von Dihalogeniden  
geg. alkoh. Kali 2 1493.

Watzel, J., Neue Wasserstrahl-  
pumpe 1 537.

Wichelhans, H., Di- $\beta$ -naphtochi-  
nonoxyd 2 2199.

Wiede, O. F., Chromtetroxyd u.  
Salze d. Ueberchromsäure 2 2178.

Wild, W., s. Engler, C.

Williams, W. C., Menge d. in d.

- Atmosphäre vorhand. Kohlensäure 2 1450.
- Willgerodt, C., Einw. von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl. Darst. d. Diphenylchlorjods u. and. Körper 1 56.
- Willstätter, R., Hydroecgonidin 1 702; Erschöpfende Methylin. von Hydrotropidin 1 721; Arecolinjodmethylyat 1 729; Dibenzaltropinon 1 731; Constitut. d. Tropins 3 2679.
- Winkler, Cl., Entdeck. neuer Elemente im Verlauf d. letzten 25 Jahre und damit zusammenhängende Fragen 1 6.
- Winterstein, E., Phosphorhalt. Pflanzenbestandtheil, welcher bei d. Spalt. Inosit liefert 2 2299; s. a. Schulze, E.
- Wislicenus, W., Zweckmässige Form von Messkolben 1 278; Einw. von Oxalester u. Na-äthylat auf Chinaldin 2 1479.
- Witt, O. N., u. Dedichen, J., Anilin-azo-*a*-naphtol 3 2655.
- Wohl, A., Gesetz d. Contract. beim Lösen v. Zucker in Wasser 1 455.
- Wohl, A., u. List, E., Abbau d. Galactose 3 3101.
- Wolf, C., Bild. d. Pyrimidone 2 1564.
- Wolffenstein, R., s. Maass, E.
- Wolmann, L., s. Pochmann, H. v.
- Wróblewski, A., Lösl. Stärke 2 2108; Chem. Beschaffenh. d. Diastase u. Vork. eines Arabane in d. Diastasepräparaten 2 2289; Classification. d. Proteinstoffe 3 3045.

## Z.

- Zaleski, J., Nicht-Vork. d. Argons im Blutfarbstoff 1 965.
- Zanetti, C. U., u. Cimatti, A., Einw. von Zn-staub u. Essigsäure auf  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol 2 1588.
- Zelinsky, N., Untersuch. in d. Hexamethylenreihe 1 387, 2 1532; Semicarbazone cykl. Ketone 2 1541.
- Zuntz, N., u. Frentzel, J., Elementaranalyse nach gasanalyt. Methode m. Hilfe d. Berthelot'schen Bombe 1 380.
- Zwick, K. G., Bixin 2 1972.

## Sachregister.

Bei der Anfertigung des nachstehenden Registers wurde nach folgenden Grundsätzen verfahren:

1) Bezüglich der Reihenfolge der Substituenten wurde — abgesehen von Carbonyl- und Sulfo-Gruppe, vergl. sub 3 — die Regel <sup>1)</sup> befolgt, dass die Substituenten nach steigendem Atomgewicht derjenigen Elemente geordnet wurden, welche direct in das Molekül des Stammkörpers eingreifen. Vermittelt das gleiche Element mehrmals Substitution, so rangiren die betreffenden substituierenden Gruppen nach der Summe der Atomgewichte der übrigen Elemente, welche in jeder einzelnen Gruppe vereinigt sind. Man hat hiernach für die häufiger vorkommenden Substituenten die folgende Reihenfolge:

CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SH, Cl, Br, J.

Dieses Princip gilt für Substituenten gleicher Ordnung. Die Verbindung

$\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{array} \right\} C \cdot COOH$  wäre demgemäss unter Phenyl-tolyl-chlor-essigsäure, der

Körper  $\left. \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{array} \right\} N \cdot NO_2$  unter Phenyl-naphtyl-nitro-amin zu suchen. Sind

dagegen Substituenten ungleicher Ordnung in dem zu registrirenden Namen vereinigt, so kommt jenes Princip nur für solche Substituenten in Anwendung, die gleichen Ranges sind. Die den obigen isomeren Substanzen

$\left. \begin{array}{l} Cl \cdot C_6H_4 \\ C_7H_7 \end{array} \right\} CH \cdot COOH$  und  $\left. \begin{array}{l} NO_2 \cdot C_6H_4 \\ C_{10}H_7 \end{array} \right\} NH$  wären demnach unter Tolyl-chlorphenyl-essigsäure bezw. Nitrophenyl-naphtyl-amin zu finden.

2) Der Ort der erfolgten Substitution ist durch Zahlen bezeichnet worden, die hinter den substituierenden Gruppen stehen; z. B. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sup>1</sup>.NO<sub>2</sub><sup>4</sup> = Nitro-4-brom-1-benzol.

3) Die Sylben Carbonsäure und Sulfosäure wurden stets an das Ende der Namen gerückt.

4) Die Praefixe ortho-, meta-, para-, cis-, trans-, syn-, anti-, cyclo-, normal-, iso-, pseudo-, racemisch, activ und inactiv sind für den Registerort nicht berücksichtigt worden. Cyclo-Hexanon ist demzufolge unter H, Isochinolin unter C, Pseudoisatin unter I zu suchen.

<sup>1)</sup> Vom Genfer Congress für die Benzolderivate aufgestellt; vergl. Berichte 26, 1625.

## Abkürzungen:

<i>act.</i>	= activ	<i>n</i>	= normal <sup>1)</sup>
<i>asymm.</i>	= asymmetrisch	<i>o</i>	= ortho <sup>1)</sup>
<i>i</i>	= iso	<i>p</i>	= para
<i>inact.</i>	= inaktiv	<i>ps</i>	= pseudo
<i>m</i>	= meta	<i>racem.</i>	= racemisch
		<i>symm.</i>	= symmetrisch.

5) Die Bezeichnung der Azofarbstoffe und ähnlicher Verbindungen geschah nach den Principien von Heumann (Berichte 13, 2023; 15, 813); die Componenten gleichen Ranges wurden nach der Grösse ihres Molekulargewichtes geordnet. Der Körper  $C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.OH$  z. B. ist deshalb unter Benzol-azo-naphtol eingereiht worden, während der Körper  $C_{10}H_7.N:N.C_6H_4.OH$  unter Phenol-azo-naphtalin zu suchen wäre.

6) Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen, Jodmethylate, Oxime, Hydrazone, Semicarbazone u. dergl. sind — falls denselben nicht eine besondere Bedeutung beigegeben werden musste — unter den betreffenden Stammsubstanzen aufgeführt worden.

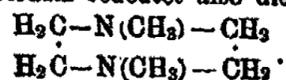
7) Für die Gruppen  $NH_2$  und  $NH$  wurde stets die Bezeichnung Amino- und Imino (nicht Amido und Imido) gewählt.

8) Die Gruppe  $CH_3.CO$  wurde Aceto- genannt, wenn sie an ringförmige Complexe gebunden war, in allen übrigen Fällen jedoch Acetyl; z. B. Acetonaphtol =  $CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$ , dagegen Acetylnaphtol =  $C_{10}H_7.O.COCH_3$ . Acetylamino- ist in Acetamino- zusammengezogen worden.

9) Von den Autoren nicht benannte Substanzen sind, soweit möglich, im Register mit Namen aufgeführt worden. Körper, welche nicht benannt werden konnten, da ihre Constitution noch nicht aufgeklärt ist, sind sämtlich mit ihren empirischen Formeln unter der Rubrik »Verbindungen« vereinigt.

- 10) 1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I  
 2 » » » » » II,  
 3 » » » » » III.

<sup>1)</sup> Dagegen bedeutet N, dass die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist. N-Dimethyl-1,4-piperazin bedeutet also die Verbindung



Analog weist O auf einen Sauerstoffäther hin.

## A.

- Abgase, Untersuch. d. — v. Gas-  
motoren *F. Haber, A. Weber* 1 145.
- Absorption elektr. Schwingungen,  
Abhängigk. von d. Temp. *P. Drude*  
1 948.
- Acetal, Absorpt. elektr. Schwingung.  
*P. Drude* 1 951; Ueberf. in Jod-  
acetal *J. Hesse* 2 1442; Condensat.  
mit Thiophen *A. Nahke* 2 2041.
- Acetaldehyd, Synthese von — deh.  
Einw. d. dunklen elektr. Entlad.  
auf Gemische von CO u. CH<sub>4</sub> *S.*  
*Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 137;  
Absorpt. elektr. Schwingung. *P.*  
*Drude* 1 944.
- Acetaldehyd-Phenylhydrazon,  
Bild., Eig., Anal. *E. Fischer* 2 1240.
- Acetale, Darst. *E. Fischer, G. Giebe*  
3 3053.
- Acetamid, Condensat. mit salzs.  
*m-p*-Toluyldiamin *St. v. Niemen-*  
*towski* 3 3064.
- Acetamino-1-anthrachinon, Bild.,  
Eig. *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1117.
- p*-Acetamino-dimethylanilin,  
Verh. gg. CH<sub>3</sub>J *J. Pinnow, E. Koch*  
3 2860.
- Acetamino-dimethylbenzimid-  
azol, Bild. aus Diacetylamino-2,4-  
dimethylanilin u. Essigsäureanhy-  
drid *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3115.
- p*-Acetamino-*o-m*-dinitro-phen-  
oxylessigsäure, Bild., Eig., Anal.,  
Einw. von verd. HCl, Reduct. *C.*  
*Howard* 2 2105.
- Acetamino-nitro-diazobenzol-  
chlorid, Bild., Eig., Anal., Farb-  
stoff mit *R*-salz *C. Bülow, E. Mann*  
1 982.
- o*-Acetamino-phenol, Bild. aus *o*-  
Aminophenol u. Acetessigsäureäthyl-  
ester, Eig., Anal. *St. v. Niemen-*  
*towski* 3 3070.
- p*-Acetamino-phenol, Ueberf. in  
*p*-Acetamino-phenoxylessigsäure *C.*  
*Howard* 1 546.
- p*-Acetamino-phenoxylessig-  
säure, Darst. aus *p*-Nitro-phen-  
oxylessigsäure deh. Reduct. bez. aus  
*p*-Acetaminophenol u. Chloroessig-  
säure, Eig., Anal., Verseif. *C. Ho-*  
*ward* 1 546; Nitrir. *ders.* 2 2105.
- p*-Acetamino-phenoxylessig-  
säure-*p*-Phenetidid, Bild., Eig.,  
Anal. *C. Howard* 2 2107.
- Acetanilid, Einw. von NCl<sub>3</sub> *W.*  
*Hentschel* 3 2645.
- Acetessigsäureäthylester, Einw.  
rauch. Salpetersäure *W. Beckh* 1 152;  
Condensat. mit Aceton *H. Pauly* 1  
481; Einw. von Benzalanilin bez.  
Anilin u. Benzaldehyd *R. Schiff, C.*  
*Bertini* 1 601; Absorpt. elektr. Schwin-  
gung. *P. Drude* 1 951; Ueberf. in  
Methylisoxazolonderivate, Einw. von  
Acetessigester-Oxim *R. Schiff, M.*  
*Betti* 2 1337; Isomerieerschein. unt.  
d. Einw.-prodd. von Diazoniumsalzen  
auf — *C. Kjellin* 2 1965; Constitut.  
d. Einw.-prod. von Benzylamin,  
Einw. von  $\alpha$ -Diphenylhydrazin *A.*  
*Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3003,  
3008; Einw. von *o*-Aminophenol *St.*  
*v. Niementowski* 3 3069.
- Acetessigsäureäthylester-azo-  
*p*-brombenzol, Bild., Eig. *C.*  
*Kjellin* 2 1968.
- Acetessigsäureäthylester-azo-  
(*symm.*) tribrombenzol, Existenz  
zweier Isomerer, Bild., Eig., Anal.,  
Constit. *C. Kjellin* 2 1968.
- Acetessigsäureäthylester-Di-  
phenylhydrazon, ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Deri-  
vat), Bild., Eig., Anal., Umwandl.  
in einander *A. Hantzsch, E. v. Horn-*  
*bostel* 3 3008.

- Acetessigsäureäthylester-Oxim, Einw. von Diazosalzen *R. Schiff, G. Viciani* 1 1164.
- Acetessigsäureäthylester-Semioxamazon, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 592.
- Acetessigsäure-*o*-anisylhydrazoxim-Anhydrid, Bild. aus Methyl-*o*-anisylhydrazino-isoxazon, Eig., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1164.
- Acetessigsäure-phenylhydrazoxim (Phenylhydrazino-acetessigsäure-Oxim), Bild., Eig., Anal. d. Na-salzes; Ueberf. in d. Oxim-Anhydrid *R. Schiff, G. Viciani* 1 1163.
- Acetessigsäure-phenylhydrazoxim-Anhydrid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-phenylhydrazino-isoxazon *R. Schiff, G. Viciani* 1 1163.
- Aceto- s. a. Acetyl.
- Aceto-acetyl- $\alpha$ -naphthol, Bild., Eig., Anal., Bromir. *G. Ullmann* 2 1467.
- Aceto-cumaron, Bild. aus Salicylaldehyd, Eig., Anal., Oxydat. zu Cumarilsäure *R. Stoermer* 2 1711.
- Aceto-diphenyl-tetrazoliumchlorid (Methylketo-diphenyl-tetrazoliumchlorid), Bild., Eig., Anal. d. Pt-Salzes, Hydrazon *E. Wedekind* 3 2997.
- Acetodiphosphorige Säure, Darst., Eig., Salze u. Anal. ders., Verb. gg.  $\text{KMnO}_4$ , Spalt., Constitut. *H. v. Baeyer, K. A. Hofmann* 2 1973.
- m*-Aceto-*o*-kresol s. *m*-Methyl-*p*-oxy-acetophenon.
- o*-Aceto-*m*-kresol s. *o*-Methyl-*p*-oxy-acetophenon.
- Aceto-mesitylen, Nachweis d. Einheitlichk., Ueberf. in Diaceto-mesitylen, Oxydat. mit  $\text{KMnO}_4$  *V. Meyer, W. Mole* 2 1271; Einw. v. Propionylchlorid +  $\text{AlCl}_3$  *H. Weil* 2 1286.
- Aceton, Condensat. mit Acetessigsäureäthylester *H. Pauly* 1 481; Ueberf. in terpenartige Kohlenwasserstoffe dch. Kochen mit  $\text{ZnCl}_2$  *P. N. Raikow* 1 906; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Bild. aus salza.  $\beta$ -*i*-Propyl-hydroxylamin *C. Kjellin* 2 1895; Einw. von  $\text{SeCl}_4$  *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2825.
- o*-Aceto- $\alpha$ -naphthol, Ueberf. in Aceto-acetyl- $\alpha$ -naphthol u. Benzoyl-acetonaphthol *G. Ullmann* 2 1467.
- Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon, Darst., Eig. *E. Bamberger, N. Rongger* 1 217; Darst., Ueberf. in *i*-Propylen-azo-brombenzol *P. C. Freer* 1 737.
- Aceton-*p*-Chlorphenylhydrazon, Darst., Eig., Anal. *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218.
- Acetondicarbonsäure, Einw. von Benzaldehyd *P. Petrenko-Kritschenko, D. Plotnikoff* 3 2802.
- Aceton dicarbon säure - diäthylester, Ueberf. in *p*-Diketohexamethylen- u. Hydrochinon-Tetracarbon säure-tetraäthylester *H. v. Pechmann, L. Wolmann* 3 2569.
- Acetonoxalsäure, Absorpt. elektr. Schwingung. dch. d. Methyl- u. Äthyl-Ester *P. Drude* 1 955.
- Aceton-Phenylhydrazon, Einw. von Br *P. C. Freer* 1 736.
- Acetonsäure ( $\alpha$ -Oxy-*i*-buttersäure), Nachweis von *i*-Buttersäure dch. Ueberf. in —, Eig. *R. Hutzler, V. Meyer* 3 2525.
- Aceton-*p*-Tolylhydrazon, Salze u. Anal. ders., Verb. mit Phenylsulföl *A. Arnold* 1 1017.
- Acetophenon, Bild. bei Einw. von Kali auf Thiobenzoyl-thioessigsäure-disulfid *E. Baumann, E. Fromm* 1 115; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Darst. aus Bzl., Acetylchlorid u. sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1769; Bild. aus Trimethyl-benzoyl-methan u. aus Benzalpinakolindibromid *D. Vorlaender, F. Kalkow* 2 2273; Einw.

- von  $\text{SeCl}_4$  *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2826; Einw. von  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2833; Einw. von Benzylamin *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3006.
- Acetophenon-*o*-carbonsäurehydrazon-Jodmethylat, Bild. aus Methyl-1-phtalazon, Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3082 Anm.
- $\omega$ -Acetophenonderivate, Reduct. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1126.
- Acetophenonoxalsäure, Absorpt. elektr. Schwingung. dch. d. Methyl- u. Aethyl-Ester *P. Drude* 1 955.
- Acetophenon-Phenylhydrazon, *F.*, Condensat. mit Phenylsenfö, Phenyl-*i*-cyanat u. *i*-Cyansäure *A. Arnold* 1 1015.
- Acetophenonphenylhydrazon-Semicarbazid, Bild., Eig., Anal. *A. Arnold* 1 1016.
- Acetophenon-Semioxamazon, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 592.
- Aceto-phloroglucin, Darst. mittels sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *M. Nencki* 2 1767.
- Aceto-salicylsäure (Oxy-acetophenoncarbonsäure), Darst., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon, Salze, Constitut. *M. Bialobrzewski, M. Nencki* 2 1776.
- Acetothiënon, Bild. aus Thiophen u. Brenztraubensäure, Eig. *A. Nahke* 2 2040.
- Acetyl-, s. a. Aceto-
- Acetyl-aceton, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 958; Ueberf. in Methylen-diacetylaceton *M. Scholtz* 2 2296.
- Acetyl-adipinsäureäthylester, Bild., Eig., Anal., Spalt., Reduct. *Fr. Fichter, E. Gully* 2 2047.
- d*-Acetyläpfelsäure-dimethylester, Bild. aus *d*-Chlorbernsteinsäure, Eig. *P. Walden* 3 3147.
- Acetyl-*i*-Amyl-Nitrosamin (*i*-Amyl-nitrosacetamid), Bild., Eig. *C. Paal, S. Lowitsch* 1 879.
- $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -anilino-hydrozimmtsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, C. Bertini* 1 601.
- Acetyl-Benzyl-Nitrosamin (Benzyl-nitrosacetamid), Bild., Eig. *C. Paal, S. Lowitsch* 1 879.
- Acetyl- $\omega$ -brom-peonol, Darst., Eig., Verh. gg. Br u. Aldehyde *J. Bruell, P. Friedlaender* 1 801.
- Acetyl-brom-thebaol, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, C. Göbel* 2 1389.
- Acetyl-brom-thebaolehinon, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, C. Göbel* 2 1391.
- Acetylcarbinol-Oxim (Oxyacetone-Oxim), Bild. aus *tert*-*i*-Butylglykol- $\beta$ -hydroxylamin u. Acetylcarbinol, Eig., Anal., Ueberf. in Methylglyoxal-osazon *O. Piloty, O. Ruff* 2 2059.
- Acetyl-carminsäuren, Bild., Eig., Anal. *W. v. Miller, Rohde* 2 1760.
- Acetylchlorid, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Acetyl-cochenillesäure s. Acetylm-kresol-1,5-tricarbonsäure-2,3,4.
- Acetyl-dibrom-Aceto- $\alpha$ -naphthol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dioxy-brom-naphthoflavon *G. Ullmann* 2 1467.
- Acetylen, Einw. auf Cuprisalze *H. G. Söderbaum* 1760, 814; Anwend. in d. quantit. Anal.; Best. von Cu, quantit. Trenn. d. Cu von Zn mittels — *ders.* 1 902; quantit. Trenn. d. Cu vom Cd u. As mittels — *ders.* 3 3014; Reinigung, Befreiung von  $\text{PH}_3$  *ders.* 3 3016; Ueberf. in  $\text{CJ}_2$ , symm.  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{C}_2\text{J}_4$  *H. Biltz* 2 1202, 1207; Verh. gg.  $\text{KMnO}_4$ -lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1939.
- Acetyl-harmalin, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren *O. Fischer* 3 2483.
- Acetyl-hexamethylenamin, Bild. aus Benzoyl- u. Propionyl-Hexamethylenamin, Eig. *H. Scharvin* 3 2863, 2865.

- Acetyl-*m*-kresol-1,5-tricarbon-  
säure-2,3,4 (Acetyl-cochenille-  
säure), Bild., Eig., Anal. *C. Lie-  
bermann, C. Voswinkel* 2 1742.
- Acetyl-malonyldiäthylharn-  
stoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  
Dibrom-malonyldiäthylharnstoff *K.  
Sembritzki* 2 1816.
- Acetyl-naphthophtensafranin-  
chlorid, Bild., Pt-salz, Eig. u.  
Anal. dess. *F. Kehrmann, W. Scha-  
poschnikoff* 2 1566.
- Acetyl-*m*-nitro-anthranilsäure  
(Nitro-5-acetylamino-2-ben-  
zoölsäure, Bild., Eig., Anal., Ver-  
seif. u. Ueberf. in *p*-Nitranilin *H.  
Rupe* 1 1097.
- o*-Acetyloxy-acetophenon, Dar-  
stell., F., Bromir. *P. Friedländer,  
J. Neudörfer* 1 1080.
- o*-Acetyloxy- $\omega$ -brom-aceto-  
phenon, Bild., Eig., Anal., Ueberf.  
in Ketocumarin u. Flavonderiv. *P.  
Friedländer, J. Neudörfer* 1 1080.
- Acetyloxy-tribrom-tropinon,  
Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 3  
2707.
- Acetyl-peonol, Darst., Einw. von  
Br *J. Brill, P. Friedländer* 1 300.
- Acetyl-sinapinsäure, Oxydat zu  
Dimethylgallussäure *J. Gadamer* 2  
2332.
- Acetyl-thebaol, Bild. aus Thebain  
u. Thebainmethyljodid, Eig., Anal.,  
Ueberf. in Acetyl-thebaolchinon *M.  
Freund, E. Göbel* 2 1864, 1886,  
1888.
- Acetyl-thebaolchinon, Bild.,  
Eig., Anal., Methoxybest., Ueberf.  
in Thebaolchinon, Einw. von Br,  
Condensat. mit *o*-Toluyldiamin  
*M. Freund, E. Göbel* 2 1865, 1890.
- Acetyl-thebenol, Bild., Eig., Anal.  
*M. Freund, H. Michaels* 2 1881.
- Acidalbumine, Classificat., Definit.  
*A. Wróblewski* 3 3047.
- Aconitsäure-äthylester, Absorpt.  
elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 960.
- i*-Aconitsäure-äthylester, Ab-  
sorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude*  
1 960.
- Acridin, Bild. aus d. Acridinderivat  
 $C_{13}H_{15}NO_2$  *D. Vorländer, F. Kalkow*  
2 1803.
- Acrolein, Umwandl. in Triäthoxy-  
propan *E. Fischer, G. Giebe* 3  
3056.
- Acroleindibromid, Ueberf. in  
Aethoxybrompropanal-diäthylacetal  
*E. Fischer, G. Giebe* 3 3056.
- Actinium, Litt. über — *Cl. Winkler*  
1 13.
- Activierung d. O u. Superoxydbild.  
*C. Engler, W. Wild* 2 1669; Activir.  
dch. Na-sulfit, Theoret. *W. P. Jo-  
riessen* 2 1951, 1953.
- Acyl-nitrosamine s. Nitrosamine,  
acylirte.
- Acyl-superoxyde, Verb. gg. Säur-  
en *L. Vanino* 2 2003.
- Adenin s. Amino-6-purin.
- Adipinsäure, Bild. aus Hexame-  
thylen *W. Markownikoff* 1 975.
- Adresse an C. Scheibler 1 794.
- d*-Aepfelsäure, Bild. d. Ba-salzes  
aus *d*-Aminobernsteinsäure, Bild.  
aus *l*-Aepfelsäure *P. Walden, O. Lutz*  
3 2797; Bild. aus *d*-Chlor-bernstein-  
säure mittels  $Ag_2CO_3$ , aus *l*-Chlor-  
bernsteinsäure mittels KOH oder  
 $Ba(OH)_2$  *P. Walden* 3 3147.
- inact*-Aepfelsäure, opt. Verhalt. in  
Ggw. alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Wal-  
den* 3 2892.
- l*-Aepfelsäure, Umwandl. in *d*-  
Aepfelsäure *P. Walden, O. Lutz* 3  
2798; Vergrößer. d. opt. Dreh. dch.  
alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Walden* 3  
2889, 2893; Bild. aus *l*-Brombern-  
steinsäure u.  $Ag_2CO_3$ , aus *d*-Chlor-  
bernsteinsäure u. KOH od.  $Ba(OH)_2$   
*ders.* 3 3147.
- Aepfelsäure-benzylimid, Bild.,  
Eig., Nichtexistenz d.  $\alpha$ -Imids von  
Giustiniani *A. Ladenburg, W.  
Herz* 2 1582.

- inact.* - Aepfelsäure diäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 953.
- Aethan, Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. dch.  $\text{KMnO}_4$ -lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1939.
- Aethanolamin-1,2 s. Oxäthylamin.
- Aethenyl-*o*-aminophenol s.  $\beta$ -Methyl-benzoxazol.
- Aethenyl-dianthranilsäure, Bild., Eig., Anal., Anhydrid *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1187.
- Aethenyl-di-*m*-homoanthranilsäure, Anhydrid u. Anhydrid-Amid d. —, Bild., Eig., Anal. *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1189.
- Aethenyl-*m-p*-toluylendiamin s. Methyl-*m*-tolimidazol.
- Aethenyltricarbonsäure-äthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 960.
- Aethoxy-2'-benzal-Indandion, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2140.
- Aethoxy-3'-benzal-Indandion, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2141.
- Aethoxy-4'-benzal-Indandion, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2142.
- p*-Aethoxy-*m*-brom-phenylsuccinaminsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-salz *A. Piutti* 2 1174.
- p*-Aethoxy-*m*-brom-phenylsuccinimid (Bromopyrantin), Darstell., Eig., Anal., Constitut., physiolog. Wirk., Ueberf. in *o*-Brom-*p*-phenetidinchlorhydrat *A. Piutti* 2 1171.
- p*-Aethoxy-*m*-brom-phenylphthalimid, Bild., Eig. *A. Piutti* 2 1173.
- Aethoxybrompropanal-diäthylacetal, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3056.
- $\alpha$ -Aethoxy-chinolin, Kp., Ueberf. in *N*-Methylchinolon dch. Jodmethyl *L. Knorr* 1 930.
- Aethoxy-6-dichlor-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in Hypoxanthin *E. Fischer* 2 2233.
- $\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -lepidin, Ueberf. in *N*-Methyl-lepidon dch.  $\text{CH}_3\text{J}$  *L. Knorr* 1 931.
- Aethoxymethylen-malonsäure-äthylester, Condensat. mit Hydroxylamin *L. Claisen, Hause* 2 1481.
- Aethyläther, Spectrometr. Untersuchung. *J. W. Brühl* 1 158; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Einw. auf  $\text{PH}_4\text{J}$  *P. Fireman* 1 1088; Verb. mit  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2828.
- Aethylalkohol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. aus Rohrzucker dch. *Mucor racemosus* *E. Emmerling* 1 454; Titrimetr. Bestimm. neben Essigsäure-äthylester *B. Kuriloff* 1 741; Darst. aus Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2577; Geschwindigk. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 3 2783.
- Aethylamin, Einw. von Dichlor-äthylamin *E. Lippmann, C. Regensdorfer* 2 2053; Umsetz.-Geschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2778.
- Aethylanilin, Bild. aus salzs. Anilin u. Ameisensäure- bzw. Essigsäure-äthylester *St. v. Niementowski* 3 3072; Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäure-Estern u. -Bromiden, Vergl. mit Methylanilin *C. A. Bischoff* 3 3178, 3179.
- $\alpha$ -Aethylanilino-buttersäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3179.
- $\alpha$ -Aethylanilino-propionsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3178.
- o*-Aethyl-benzoësäure, Krystallwassergehalt d. Ca-salzes *Th. Salzer* 1 103.
- Aethyl-Benzyl-Aether, Bild. aus benzylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, L. Lowitsch* 1 879.

- Aethyl-benzyl-dicarboxylglutarsäure-Aethylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 961.
- Aethylbetaïn (Triäthylglycoll), Bild., Eig., Salze u. Analysen. *R. Stürmer, F. Prall* 2 1508.
- Aethylbromid, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Aethylcholin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-salzes *R. Stürmer, F. Prall* 2 1509.
- N-Aethyl-cincholoïponsäure, Bild., Eig., Verh. gg. Essigsäureanhydrid *W. Koenigs* 2 1333.
- l-N-Aethyl-cincholoïponsäure, Bild., Eig. *W. Koenigs* 2 1334.
- p-Aethyl-cumaron, Bild., Eig. *R. Stürmer, Schröder* 2 1710.
- Aethyl-diäthylidendiamin, Bild., Eig., Anal., Spalt. *E. Lippmann, C. Regensdorfer* 2 2054.
- N-Aethyl-dibrom-merochinenäthylester, Bild., Eig. d. Bromhydrats, Einw. von verd. HBr *W. Koenigs* 2 1336.
- N-Aethyl-dibrom-3-oxindol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in N-Aethyl-ps-isatin u. N-äthyl-ps-isatins. Na, Reduct. zu N-Aethyl-oxindol *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2813.
- Aethyl-dicarboxylglutarsäure-äthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 962.
- Aethyl-dicarboxylglutarsäure-äthylester, Absorpt. elektrischer Schwingung. *P. Drude* 1 961.
- N-Aethyl-dichlor-3-oxindol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in N-Aethyl-ps-isatin u. N-äthyl-ps-isatins. Na *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2812.
- N-Aethyl-dioxindol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2814.
- Aethyl-dipulvinsäure s. Rhizocarpsäure.
- Aethylen, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf — *S. Losanitsch u. M. Jovitschitsch* 1 138; Verh. gegen  $KMnO_4$ -leg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1939; Bild. bei d. Zers. von Ameisensäureäthylester *C. Engler, J. Grimm* 3 2922.
- Aethylen, Polymeres, Bild. bei d. Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf Aethylen *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138.
- Aethylendiamin, Einw. v.  $SOCl_2$  u.  $SO_2$  *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1009; Einw. auf Aposafranin *O. Fischer, C. Giesen* 3 2491.
- Aethylendiamin-Hydrat, Constitut., Molekularrefract. *J. W. Brühl* 1 166.
- Aethylendi-o-benzoësäuresulfimid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1265.
- Aethylendithionaminsäure, Bild., Eig., Constitut. *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1011.
- Aethylenkohlenwasserstoffe s. Olefine.
- Aethylenthionaminsäure, Bild., Eig., Constitut., Condensat.-prodd. mit Aldehyden *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1011.
- Aethyl-harminsäure, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 3 2487.
- Aethyl-Heptyl-Aether, Bild. aus n-Heptylbromid *I. Welt* 2 1494.
- N-Aethyl-Hexylen-ps-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats u. Pt-salzes *M. Kahan* 2 1326.
- $\beta$ -Aethyl-hydroxylamin, Einw. von HCl, Anal. d. Pt-salzes *C. Kjellin* 2 1894.
- Aethyliden-adipinsäure, Bild., Eig., Anal. *F. Fichter, E. Gully* 2 2050.
- Aethylidenanilinnitril s.  $\beta$ -Anilido-propionitril.
- Aethylidendiphenamin, Darst., Eig., Anal., Constitut., Verh. beim Erhitzen, Einw. von Benzoylchlorid,

- HCN, Wasser, Alkohol *A. Eibner* 2 1444.
- N*-Aethyl-indol, Darst., Eig., Anal., Pikrat *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2811.
- N*-Aethyl-indolcarbonsäure-2, Bild., Eig., Ueberf. in *N*-Aethyl-indol u. *N*-Aethyl-dichlor-oxindol *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2811.
- N*-Aethyl-*ps*-isatin, Bild. aus *N*-Aethyl-dihalogen-oxindolen u. *N*-Aethyl-oxindol, Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Aethyl-dioxindol *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2813.
- N*-Aethyl-*ps*-isatinsäure, Bild., Eig., Anal. d. Na-Salzes *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2813.
- Aethyl-isoxazon- $\beta$ -carbon-säureäthylester, Bild., Eig., Einw. von Alkali, Ident. mit *Ruhemann's* Aethyl-pyroxazoncarbon-säure-äthylester *L. Claisen, Haase* 2 1481.
- Aethyljodid, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- $\alpha$ -Aethyl-ketodihydrobenzoparathiazin, Bild., Eig., Anal. *O. Unger, G. Graff* 3 2395.
- Aethyl-*p*-Kresyl-Aether, Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 883.
- N*-Aethylmerochinen-äthylester, Bild., Eig., HCl- u. HBr-Salz *W. Koenige* 2 1336.
- Aethylnitrat, Absorpt. elekt. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Aethyl-*p*-Nitrobenzyl-Amin, Darst., Eig., Anal. von Salzen *C. Paal, H. Sprenger* 1 63.
- Aethyl-nitro-harnstoff, Verh. gg. Diazomethan *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 653.
- Aethyl-*p*-Nitrophenyl-Nitramin s. *p*-Nitrodiazobenzolsäure-*N*-äthylester.
- Aethyl-nitroso-urethan, Spectrochem. Untersuch., Constitut. *J. W. Brühl* 1 817.
- N*-Aethyl-oxindol, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Bromwasser, Oxydat. zu *N*-Aethyl-*ps*-isatin *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2814.
- Aethyloxychlorphosphin s. Aethylphosphinsäurechlorid.
- Aethyl-Oxyhexyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Aethyl-Hexylen-*ps*-thioharnstoff *M. Kahan* 2 1325.
- p*-Aethylphenoxy-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Aethylphenoxy-acetaldehydhydrat u. in *p*-Aethylcumaron *R. Stoermer, Schröder* 2 1708, 1710.
- p*-Aethylphenoxy-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Oxim *R. Stoermer, Schröder* 2 1708.
- $\mu$ -Aethyl-phenpenthiazol, Bild., Eig., Salze u. Anal. ders. *H. Kippenberg* 1 1144.
- $\alpha$ -Aethyl- $\alpha$ -Phenyl-Hydrazin, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Ueberf. in *N*-Aethyl-indol *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2810.
- Aethyl-Phenyl-Keton, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Ueberf. in *i*-Nitroso-Aethyl-Phenyl-Keton *L. Behr-Bregowski* 2 1521.
- Aethylphosphinsäurechlorid (Aethyloxychlorphosphin), Bild., Eig., Einw. von Na-alkoholat *A. Michaelis, Th. Becker* 1 1008.
- Aethylphosphinsäure-diäthylester, Darst., Eig., Anal. *A. Michaelis, Th. Becker* 1 1006.
- Aethyl-pulvinsäure, Bild. aus *Rhizocarpsäure* *O. Hesse* 1 363.
- Aethylpyrotartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3039.
- Aethyl-rosindulin, Bild. aus Chlor-naphthophenazoniumchlorid, Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1830.
- Agriculturchemie, Fortschritte.— in d. letzten 25 Jahren *W. Maercker* 1 464.
- Albuminate, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3047.

- Albumine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3047.
- Albumosen, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Aldehyde, Einw. von Semioxam-  
azid *W. Kerp. K. Unger* 1 589;  
Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude*  
1 944; Oxydat. zu Säuren mittels  
O, Theoret. *C. Engler, W. Wild* 2  
1677; Ueberf. in Acetale *E. Fischer,*  
*G. Giebe* 3 3053.
- Aldehyde, Aromatische, Synthese  
aus KW-stoffen *L. Gattermann,*  
*J. A. Koch* 2 1622; Einw. von  
sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *M. Nencki, E.*  
*Stoebber* 2 1772.
- o*-Aldehydsäuren, Tautomerie d. —  
*C. Liebermann* 1 691.
- Alkalimetallhaloidsalze, Künstl.  
Färb. d. — dch. K- od. Na-Dampf  
*F. Giesel* 1 156, *F. Kreutz* 1 403.
- Alkohole, Absorpt. elektr. Schwin-  
gung. *P. Drude* 1 944.
- Alkohole, Aliphatische, Ge-  
schwindigk. d. Esterificat., Regel-  
mässigt. in d. Siedepunkten *N. Men-*  
*schutkin* 3 2783, 2784.
- Alkohole, Nitrite, Bild. *L. Henry*  
2 2206.
- $\beta$ -Alkyl-hydroxylamine, Spalt.  
dch.  $\text{HCl}$  *C. Kjellin* 2 1895.
- Alkyl-nitroso-urethane, Con-  
stitut. *J. W. Brühl* 1 819.
- $\mu$ -Alkyl-phenpenthiazole, Darst.  
*H. Kippenberg* 1 1141.
- Alkyl-Phenyl-Hydrazine, Dar-  
stell. unsymm. — *A. Michaelis* 3  
2809.
- Alkyl-phtalazine, Darst. *S. Ga-*  
*briel, G. Eschenbach* 3 3022.
- Alkyl-tartramide, Einw. von Säu-  
rechloriden *M. Kling* 3 3040.
- Allocaffein, Bild. a. Tetramethyl-  
harnsäure, Eig., Anal., Einw. von  
Alkalien *E. Fischer* 3 3011.
- Allocampheräthylestersäure,  
Constitut. u. Bezeichn. *R. Anschütz*  
3 2654.
- Alloxan, Einw. von Semicarbazid  
*O. Bromberg* 1 131; Ueberf. in  
Methyl-7-uramil *E. Fischer* 1 561.
- Alloxan-Semicarbazid, Darst.,  
Eig., Anal., Ueberf. in d. Anhydro-  
verb., Eig., Anal. ders. *O. Bromberg*  
1 132.
- Allylalkohol, Absorpt. elektr. Schwin-  
gung. *P. Drude* 1 945.
- Allylamin, Darst. aus Allylsenföf  
Pikrat u. Anal. dess. *S. Gabriel,*  
*G. Eschenbach* 1 1124.
- $\pm$ -Allylentetracarbonsäure-äthyl-  
ester, Absorpt. elektr. Schwingung.  
*P. Drude* 1 960.
- Allylimino-oxy-thiokohlensäure,  
Bild. a. Sinigrin *J. Gadamer* 2 2325.
- Allyl-*p*-Nitrobenzyl-Amin, Darst.,  
Eig., Anal. von Salzen, Reduct. *C.*  
*Paal, H. Sprenger* 1 68.
- Allyl-*n*-Propyl-Oxythioharn-  
stoff, Bild., Eig., Anal. *C. Kjellin*  
2 1893.
- Allylsenföf, Ueberf. in Allylamin  
u.  $\beta$ -Brompropylamin *S. Gabriel,*  
*G. Eschenbach* 1 1124; Bild. aus  
Sinigrin *J. Gadamer* 2 2323.
- Allylsenföf-Silberaufsat, Bild.  
aus Sinigrin, Eig., Constitut., Verb.  
mit  $\text{NH}_3$ , Zers. mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{HCl}$   
*J. Gadamer* 2 2323.
- Alphylendiamine, Verb. gg. Oxal-  
säurediäthylester *Rich. Meyer* 1 768,  
*Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 770,  
775; Umwandl. in Aminophenole u.  
Dioxybenzole *J. Meyer* 3 2568.
- $\alpha$ -Alphyl-hydroxylamine, Verb.  
gg. Diazosalze *E. Bamberger, E.*  
*Renauld* 2 2281.
- $\beta$ -Alphyl-hydroxylamine, Ueberf.  
in Azoxykörper dch. Nitrosobenzol,  
in Diazooxyaminoverbb. dch. Dia-  
zoniumsalze *E. Bamberger, E. Re-*  
*nauld* 2 2278, 2280.
- Alphyl-nitramine a. Diazosäuren.  
Aluminiumchlorid, Darst. *R. Es-*  
*cales* 2 1314; Hydrolyse *H. Ley* 2  
2194.

- Aluminiumhydroxyd, Einw. auf überurans. Salze *A. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2903.
- Aluminiumsulfat, Hydrolyse *H. Ley* 2 2194.
- Ameisensäure, Synthesedurch Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf Gemische von CO u. Wasserdampf bez. von CO<sub>2</sub> u. H. *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Abspalt. von CO aus — u. deren Estern *C. Engler, J. Grimm* 3 2922.
- Ameisensäure-äthylester, Condensat. mit salzs. *mp*-Tolylendiamin, freiem u. salzs. Anilin *St. v. Niementowski* 3 3070, 3072.
- Ameisensäureester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Ameisensäureäthylester-*o*-benzoësauresulfimid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1267.
- Ameisensäure-amid, Condensat. mit *o*-Aminophenol, salzs. *mp*-Tolylendiamin *St. v. Niementowski* 3 3064.
- Amide, Substit. — d. Oxalsäure *W. Kerp, K. Unger* 1 579.
- Amidine, Einw. v. Dicarboxylglutonsäureäthylester *S. Ruhemann* 1 821; Uebermangans. Salze d. — *H. v. Pechmann* 3 2793.
- Amidine d. Anthranilsäure u. Homoanthranilsäure, Bild., Eig., Anal. *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1186.
- Amidine, Gemischte, Bestimm. d. Constitut., Verh. gg. Jodalkyle *H. v. Pechmann* 2 1779, 1783.
- Amine, Aromatische, Einw. von Estern *St. v. Niementowski* 3 3071; s. a. Alkylendiamine.
- Amine, Höhere — d. aliphat. Reihe, Darst. aus alkyl. Carbaminsäureestern *E. Jeffreys* 1 898.
- Amine, Primäre, Umsetz.-geschw. d. — — mit Bromallyl *N. Menshutkin* 3 2775; Nachweis dch. Ueberf. in blaue Farbstoffe mittels Anhydrobisdiketohydrinden *C. Liebermann* 3 3138.
- Amino-acetal, Dialkylderivate *R. Stoermer, F. Prall* 2 1504.
- o*-Amino-acetophenon, Reduct. zu *o*-Diaminoacetophenonpinakon *H. Kippenberg* 1 1130.
- $\omega$ -Amino-acetophenon, Reduct. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1126.
- $\omega$ -Amino-acetophenon-Oxim, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1127.
- Amino-6-äthoxy-2-chlor-8-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Amino-6-oxy-2-purin *E. Fischer* 2 2245.
- Amino-äthylalkohol s. Oxäthylamin.
- Aminoäthyl-Phenyl-Keton, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Einw. von KCNS, KCNO, Benzoylchlorid u. NH<sub>3</sub> *L. Behr-Bregowski* 2 1521.
- m*-Amino-anissäure, Bild. aus *m*-Nitroanissäure, Eig., Ag- u. Pt-salz, Ident. mit d. Amino-anissäure von *Balbiano K. Auwers* 2 1477.
- Amino-anissäure von *Balbiano*, Ident. mit *m*-Amido-anissäure *K. Auwers* 2 1476.
- m*-Amino-anissäure-methylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m*-Chlor-anissäuremethylester *K. Auwers* 2 1477.
- Amino-1-anthrachinon, Bild., Eig., Acetylverb. *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1116.
- $\alpha$ -Amino-anthrachinon (von *Boettger* u. *Petersen, Claus* u. *Hertel*) s. *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1117.
- Amino-aziminobenzol (Aminobenzolazimid), Acetylverb., Bildung, Eig., Anal. ders. *C. Bülow, E. Mann* 1 987; Alkyl-, Nitro- u. Amino-Derivate *J. Pinnow, E. Koch* 3 2850.

- Amino-azobenzol-Quecksilberchlorid, Bild. aus Diazoaminobenzol u.  $\text{HgCl}_2$ , Fig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1415.
- Amino-azokörper, Bildungsgeschwind. d. — *H. Goldschmidt, A. Mers* 1 671; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- o*-Amino-azotoluol, Condensat. mit *o*-, *m*-, *p*-Nitro-, *m*-Oxy- u. *m*-Sulfo-Benzaldehyd, Einw. v. Phtalsäureanhydrid *E. Noetling, F. Wegelin* 3 2603.
- o*-Amino-benzamid, Condensat. mit salz. *o*-Phenylendiamin, *mp*-Toluyldiamin *St. v. Niementowski* 3 3066.
- o*-Amino-benzanilid, Verh. gg. Dimethylanilin u.  $\text{POCl}_3$  *E. Noetling* 3 2589.
- p*-Amino-benzhydrol, Bild., Fig., Anal., Verh. gg. Säuren, Chlorhydrat u. Benzoylverb., polymeres Anhydrid, Uebf. in ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ )-Diphenyldi-*p*-aminobenzylsulfid u. Dimethyldi-*p*-amino-triphenylmethan *H. Kippenberg* 1 1136.
- p*-Amino-benzhydrol-Anhydrid, Polymeres —, Bild., Fig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1137.
- m*-Amino-benzoësäure, Uebf. in *m*-Amino-trijod-benzoësäure *H. Kretzer* 2 1944.
- Amino-benzolazimid s. Amino-azimidobenzol.
- symm*-Amino-benzolindon s. Saffraninon.
- m*-Amino-benzylalkohol, Darst., Fig., Anal., Salze, Acetylverb. u. Anal. ders. *E. Lutter* 1 1065.
- p*-Amino-benzylanilin, Darst. aus *p*-Nitrobenzylanilin, Fig., Anal., Chlorhydrat *C. Paal, H. Sprenger* 1 70.
- o*-Amino-benzylsulfid, Einw. von Propionsäureanhydrid *H. Kippenberg* 1 1146.
- m*-Amino-benzylsulfid, Bild., Fig., Anal. d. Chlorhydrats *Ed. Lutter* 1 1070.
- m*-Amino-benzylmercaptan, Bildung, Fig., Anal. d. Chlorhydrats, Oxydat. z. Disulfid *Ed. Lutter* 1 1070.
- d*-Amino-bernsteinsäure, Bild. aus *l*-Brom- od. *l*-Chlor-bernsteinsäure, Fig., Anal.,  $\text{NH}_4$ -salz, Uebf. in *d*-Äpfels. Ba *P. Walden, O. Lutz* 3 2795.
- Amino-brom-anissäure von *Balbiano, Const. K. Auwers* 2 1478.
- p*-Amino-*o*-brom-phenol, Bild. aus *o*-Bromphenacetin,  $\text{HJ}$ - u.  $\text{HCl}$ -salz, Fig., *O. Hodurek* 1 480.
- Amino-*i*-butylglycerin, Bild., Fig., Salze *O. Piloty, O. Ruff* 2 1665; *dis.* 2 2060.
- Amino-caffein, Bild. aus Nitrocaffein dch. Reduct. mit Na-amalgam *H. Brunner, H. Leins* 3 2586.
- i*-Aminocampher, Darst. aus Campheroxim,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Campholennitril,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Campholensäureamid, Fig., Anal., Molecularrefract., Volungew., opt. u. physiolog. Verh., Constitut., Einw. von Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Hydroxylamin, Salze u. Anal. ders., Dimethylverb., Uebf. in Dihydrocampholenlacton, Dihydrocampholenimid u.  $\beta$ -Campholensäureamid, trockene Destillat. d. Chlorhydrates *F. Tiemann* 1 321.
- Amino-6-dichlor-2,8-purin (Dichlor-adenin), Bild. aus Trichlorpurin, Fig., Anal., Salze, Verwandl. in Adenin, Verh. gg. Säuren u. Alkalien, Methylir. *E. Fischer* 2 2239, 2249.
- Amino-dihydrocampholenlacton, Bild. aus Nitrodihydrocampholenlacton, Verh. gg.  $\text{N}_2\text{O}_3$  *F. Tiemann* 1 413.
- Amino-dimethylamino-methylaziminobenzol (Amino-methylazimino-dimethylanilin), Bild., Fig., Anal. d.  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalzes, Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$ , Azofarbstoff mit

- Diazobenzolsulfosäure *J. Pinnow, E. Koch* 3 2858.
- p*-Amino-*p*-dimethylamino-triphenylmethan (Dimethyl-*di-p*-amino-triphenylmethan), Bild., Eig., Anal., Pikrat, Verh. gg.  $PbO_2$  *H. Kippenberg* 1 1140.
- p*-Amino-dimethylanilin, Verh. d. Acylderivate gg.  $CH_3J$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2860.
- Amino-1-dinitro-2,4-chlor-5-benzol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Nietski, A. Schedler* 2 1666.
- Amino-1-dioxy-2,7-naphtalin, Acetylverb., Eig., Anal. ders. *R. Nietski, Th. Knapp* 1 1123.
- Amino-2-dioxy-6,8-purin, Bild. aus Imino-*ps*-harnsäure u. aus Bromguanin, Eig., Anal., Salze, Einw. von  $KClO_3 + HCl$  *E. Fischer* 1 570.
- Amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Unterscheid. von Amino-2-dioxy-6,8-purin *E. Fischer* 2 2243.
- Aminodiphenyl-tetrazolin, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *S. Ruhemann* 3 2870.
- Amino-glycerin (Amino-2-propandiol-1,3), Bild., Eig., Salze, Anal. d. Oxalats *O. Piloty, O. Ruff* 2 2061.
- p*-Amino-guajacol, Bild., Eig., Anal. u. krystallograph. Untersuch. d. Chlorhydrates (Beckenkamp, Thesmar), Uebf. in *p*-Cyan-guajacol *H. Rupe* 3 2447.
- m*-II-Amino-guanazylbenzol, Bildung, Eig., Anal., Diazotir. *E. Wedekind* 1 447.
- Amino-hexamethylen (Amino-*cyclo*-hexan), Einw. von conc.  $HCl$  u.  $HJ$ , Uebf. in Methyl-pentamethylen *W. Markownikoff* 2 1225.
- Amino-hexansulfosäure (Dimethyl-2,4-amino-2-pentansulfosäure-5), Bild. aus Trimethyl- $\mu$ -merkaptopenthiazol, Eig., Anal. *M. Kahan* 2 1322.
- o*-Amino-imidazole, Bild., Eig. *St. v. Niementowski* 3 3064.
- Amino-malonyldiäthylharnstoff (Diäthyl-1,3-uramil), Bild., Eig., Anal., Jodhydrat, Uebf. in Diäthyl-1,3-*ps*-harnsäure *K. Sembritski* 2 1821.
- Amino-methylaziminobenzol, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetyl- u. Benzoyl-Prod., Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure *J. Pinnow, E. Koch* 3 2852, 2858.
- Amino-methylazimino-dimethylanilin s. Amino-dimethylamino-methylaziminobenzol.
- Aminomethyl-phenylacetaldehyd, Bild., Eig., Pikrat, Benzoylverb., Ueberf. in Tetrahydro-*i*-chinolin u. Tetrahydro-*i*-chinolinsulfosäure, Verh. d. Benzoylverb. bei d. Oxydat. *E. Maass, R. Wolfenstein* 2 2189.
- Amino- $\beta$ -naphtochinon (Oxy-naphtochinonimid), Condensat. mit Nitro-phenyldiamin-1,2) *F. Kehrmann, Rademacher* 2 2637.
- Amino-2-naphtol-1, Entsteh. aus d. 3-bez. 5-Sulfosäure, Anal., Einw. von  $FeCl_3$  *L. Gattermann, H. Schulze* 1 52, 54.
- Amino-2-naphtol-1-sulfosäure-3, Entsteh. aus Naphtol-1-sulfosäure-3-azobenzol-2, Anal., Ueberf. in Amino-2-naphtol-1 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 54.
- Amino-2-naphtol-1-sulfosäure-5, Darst. aus Naphtol-1-sulfosäure-5-azobenzol-2, Eig., Anal., Ueberf. in Amino-2-naphtol-1 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 51.
- Amino-2-nitro-5-benzoësäure s. *m*-Nitro-anthranilsäure.
- Amino-nitro-benzolazimid, Bild. aus d. Monacetylverb. d. Triamino-1,2,4-nitro-6-benzols, Eig., Anal., Ueberf. in Nitro-benzolazimid *R. Nietski, H. Hagenbach* 1 544.
- Amino-nitro-benzol-azo- $\beta$ -naphtol-3,6-disulfosäure (Nitro-*p*-

- phenylendiamin-azo]-2-Naph-  
tol-3,6-disulfosäure), Bild., Eig.,  
Anal. d. Na-Salzes, Diazotir. u. Com-  
binat. mit R-salz *C. Bülow, E. Mann*  
1 988.
- Amino-nitro-diazobenzolchlor-  
id, Bild., Eig., Anal., Farbstoff  
mit R-salz *C. Bülow, E. Mann* 1 985.
- Amino-2-nitro-5-methylanilin,  
Darst., Ueberf. in Nitro-methylazi-  
minobenzol *J. Finow, E. Koch* 3  
2852.
- Amino-2-nitro-1-naphtalin, Bil-  
dung aus  $\beta$ -Diazonaphtalinsäure, F.,  
Anal. *E. Bamberger, O. Boecking* 2  
1263.
- Amino-nitro-phenol (aus *o*-Nitro-  
diazobenzolimid; Friedländer u.  
Zeitlin) ist Amino-1-nitro-6-phen-  
ol-4 *F. Kehrman, E. Gauhe* 2  
2137.
- Amino-2-nitro-4-phenol-1, Dar-  
stell., Condensat. mit Nitrosobenzol  
*K. Auwers, H. Roehrig* 1 995; Dar-  
stell., Eig., Condensat. mit Oxy-  
naphtochinon *F. Kehrman, E. Gauhe*  
2 2132.
- Amino-2-nitro-5-phenol-1, Red-  
uct. zu Oxy-*p*-phenylendiamin *F.*  
*Kehrman, G. Betsch* 2 2098.
- p*-Amino-*o*-nitro-phenoxylessig-  
säure, Bild., Eig., Anal., Reduct.  
*C. Howard* 2 2106.
- Amino-orcin, Einw. von Benzoyl-  
chlorid, Essigsäureanhydrid, Oxydat.,  
Triacetylverb., Eig. u. Anal. ders.  
*F. Henrich* 1 1104.
- Amino-orcin-Methyläther s. Me-  
thyl-5-amino-4-methoxy-3-phenol.
- Aminooxalyl-glycocol (Oxami-  
no-essigsäure), Bild., Eig., Anal.,  
Salze u. Anal. ders., Einw. von  
 $Ba(OH)_2$  *W. Kerp, K. Unger* 1 581.
- m*-Amino-*p*-oxy-benzoësäure,  
Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Me-  
thyl- u. Aethyl-Ester, Condensat.  
ders. mit Nitrosobenzol *K. Auwers,*  
*H. Roehrig* 1 992; Ueberf. in *m*-  
Chlor- u. *m*-Jod-*p*-Oxybenzoësäure  
*K. Auwers* 2 1474.
- Amino-oxy-chinonimid, Bild. aus  
salzs. symm. Diaminoresorcin, Ver-  
gleich mit Diamino-1,4-chinon *F.*  
*Kehrman, G. Betsch* 2 2100, 2102.
- Amino-6-oxy-8-chlor-2-purin,  
Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in  
Amino-6-oxy-8-purin *F. Fischer,*  
*Ach* 2 2214.
- Amino-3-oxy-2-naphtochinon  
(Amino-naphtalinsäure von  
Diehl und Merz), Bild. aus Ben-  
zol-azo-oxynaphtochinon *F. Kehr-*  
*man, M. Goldenberg* 2 2123.
- Amino-2-oxy-6-purin (Guanin),  
Formel *E. Fischer* 1 553, 556; Bild.  
aus Oxy-6-dichlor-2,8-purin, Eig.,  
Anal., Salze, Umwandl. in Xanthin  
u. Guanidin *ders.* 2 2251.
- Amino-6-oxy-2-purin, Bild., Eig.,  
Anal., Salze, Unterscheid. von Gua-  
nin *E. Fischer* 2 2245.
- Amino-6-oxy-8-purin, Bild., Eig.,  
Anal., Salze, Ueberf. in Dioxy-6,8-  
purin *E. Fischer, Ach* 2 2215.
- Amino-cyclo-pentan, Benzoylver-  
bind., Eig. u. Anal. ders. *W. Mar-*  
*kownikoff, Kaschirin* 1 975.
- m*-Amino-phenol, Bild. aus *m*-Phe-  
nylendiamin *J. Meyer* 3 2569.
- o*-Amino-phenol, Einw. auf Apo-  
safranin *O. Fischer, C. Giesen* 3  
2493; Verh. beim Erhitzen mit verdd.  
Säuren od. Salzlsgg. *J. Meyer* 3  
2569; Verk. mit  $\alpha$ -Brom-fettsäure-  
estern *C. A. Bischoff* 3 2926; Einw.  
von Formamid, Acetessigsäureäthyl-  
ester *St. v. Niementowski* 3 3064,  
3069.
- p*-Amino-phenol, Bild. beim Er-  
hitzen von *p*-Phenylendiamin mit  
verdd. Säuren od. Salzlsgg. *J. Meyer*  
3 2569; Verkett. mit  $\alpha$ -Brom-fett-  
säureestern *C. A. Bischoff* 3 2929.
- Amino-2-phenonaphtoxazon,  
Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, E.*  
*Gauhe* 2 2132.

- Amino-3-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2135.
- z*-Amino-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2136.
- p*-Amino-phenoxylessigsäure, Darst. dch. Verseif. von *p*-Acetaminophenoxylessigsäure, Eig., Anal., Harnstoff u. Hydrazid *C. Howard* 1 547; Bild., Eig. u. Anal. d. Aethyl-esters *ders.* 2 2107.
- $\beta$ -o-Aminophenyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *St. v. Niementowski* 3 3066.
- Amino-2-Phenyl-naphthophenazoniums-salze (Salze des *i*-Rosindulins No. V), Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, O. Feder* 3 2640.
- Amino-3-Phenyl-*i*-naphthophenazoniums-salze (Salze des *i*-Rosindulins No. IV.), Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Helwig* 3 2632.
- o-Aminophenyl-thioglykolsäure, Bild. d. K-salzes aus Ketodihydrobenzoparathiazin u. Eig. *ders.* *O. Unger, G. Graff* 3 2393.
- o-Aminophenyl-thio- $\mu$ -methylbenzothiazol, Ident. mit d. Verb.  $C_{14}H_{12}N_2S_2$  od.  $C_{14}H_{14}N_2S_2O$  von *Unger*; Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze, Diazo- u. Diazoamido-Verb., Uebf. in Benzothiazol *O. Unger, G. Graff* 3 2398.
- $\beta$ -o-Aminophenyl-*p* (resp. *m*-)tolimidazol, Bild., Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 3 3068.
- Amino-2-propandiol-1,3 s. Aminoglycerin.
- $\gamma$ -Aminopropyl-*p*-Tolyl-Nitrosamin, Bild., Eig., Anal., Pt-salz *M. Fränkel* 3 2502.
- Amino-6-purin (Adenin), Constitut. *E. Fischer* 1 554; Bild. aus Dichlor-adenin, Eig., Anal., Sulfat, Ident. mit natürl. Adenin, Constitut. *ders.* 2 2240, 2248.
- $\alpha$ -Aminosäuren, Umwandl. in  $\alpha$ -Keton-säuren *E. Erlenmeyer jun.* 3 2896; Bild. aus  $\alpha$ -Keton-säuren *ders.* 3 2976.
- Aminosulfonsäure (Sulfaminsäure), Einw. auf Benzylamin *C. Paul, L. Lowitsch* 1 872.
- Amino-4-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Darst., Eig., Anal., Salze, Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Einw. von Essigsäureanhydrid, Bild. aus Benzolsulfosäure-azo-Tetramethyldiamino-1,3-benzol; Uebf. in Hexamethyl-triamino-1,2,4-benzol u. dessen Jodmethyl-additionsprod. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3111, 3116.
- Amino-theobromin, Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, H. Leins* 3 2586.
- o-Amino-thiophenol, Einw. von Bromessigsäure, Bromacetylbromid,  $\omega$ -Bromacetophenon u. Aethylenbromid *O. Unger* 1 607; Einw. von  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Brombuttersäure, Phenylbromessigsäure,  $\alpha$ -Chloracetessigsäureäthylester und Bromacetylbromid *O. Unger, G. Graff* 3 2889.
- o-Amino-thiophenol-Bromäthyläther, Bild., Eig. *O. Unger* 1 609.
- o-Amino-*p*-toluylamid, Condensat. m. salzs. o-Phenylendiamin, *mp*-Toluylendiamin *St. v. Niementowski* 3 3068.
- $\beta$ -o-Amino(*p*-)tolyl-benzimidazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *St. v. Niementowski* 3 3068.
- $\beta$ -o-Amino(*p*-)tolyl-*m* (resp. *p*-)tolimidazol, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat *St. v. Niementowski* 3 3069.
- Amino-3-trijod-2,4,6-benzoä-säure, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Chlor-trijod-benzoä-säure *H. Kretzer* 2 1944.
- Amino-Verbindungen s. Amine u. Alphenylendiamine.
- Ammoniak, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von — u. CO *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138; Einw. von  $H_2O_2$  *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2904.

- Ammoniumbasen, Quaternäre, Umwandl. in tert. Basen mittels  $\text{NH}_3$  *J. Finnow, L. Koch* 3 2335.
- Ammoniumbimalat, Racem. Umwandl., dilatometr., Löslichkeits-, Krystallisations- u. polarimetr. Verss. *F. B. Kenrick* 2 1749.
- Ammonium-Cadmium-Doppelchloride, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (H. Traube), Löslichk. u. Verh. geg. Wasser *E. Rimbach* 3 3075.
- Ammoniumhyperoxyd, Bild., Eig., Anal. *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 3144.
- Ammoniumnitrit, Bild. bei der Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf feuchten N *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138.
- Ammoniumphosphit, Saures —, Molekulargew.-Bestimm., Vergl. mit hypophosphorigs. Hydroxylamin *A. Sabanejeff* 1 286.
- i*-Amyl-acetessigsäureäthylester, Ueberf. in *i*-Amyl-*i*-nitroso-aceton *L. Behr-Bregowski* 2 1518.
- n*-Amyl-acetylen s. Heptyliden.
- Amyläther, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Amylalkohol, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- Amylalkohol, käuflicher, Basen im — *E. Bamberger, A. Einkorn* 1 224.
- $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -amino-aceton, Bild., Eig. u. Anal. d. Chlorhydrats u. Pikrats, Einw. von KCNS u. KCNO Oxydat. mit  $\text{HgCl}_2$  *L. Behr-Bregowski* 2 1519.
- i*-Amyl-*p*-Aminobenzyl-Amin, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat *C. Paal, H. Sprenger* 1 67.
- Amylamino-oxy-dichlor-chinon, Bild., Eig., Anal., Ag-, Ba- u. Amylamin-Salz, Anal. ders. *Loring Jackson, H. Torrey* 1 529.
- Amylanilin, Bild. aus salzs. Anilin u. Essigsäureamylester *St. v. Niementowski* 3 3072.
- i*-Amyl-Benzyl-Amin, Bild. aus benzylsulfitrosamins. *i*-Amylamin *C. Paal, L. Lowitsch* 1 371.
- Amylen, Bild. bei d. Zers. von Ameisensäureamylester *C. Engler, J. Grimm* 3 2922.
- d*-Amyl-essigsäure, Opt. Verh. in Ggw. alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Walden* 3 2893, 2895.
- N*-*i*-Amyl-indol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2821.
- N*-*i*-Amyl-indolcarbonsäure-2, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2821.
- i*-Amyl-*p*-Nitrobenzyl-Amin, Darst., Eig., Anal., von Salzen, Reduct. *C. Paal, H. Sprenger* 1 66.
- i*-Amyl-nitrosacetamid, s. Acetyl-*i*-Amyl-Nitrosamin.
- $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -*i*-nitroso-aceton, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu *i*-Amyl-amino-aceton *L. Behr-Bregowski* 2 1518.
- $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro-(2,4)phenyl-hydrazin (Dinitrohydrazo-*i*-amyl-benzol), Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2821.
- $\alpha$ -*i*-Amyl-Phenyl-Hydrazin, Bild., Eig., Einw. von Pikrylchlorid u. Dinitro-1,3-chlor-4-benzol *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2821.
- $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitro-(2,4,6)phenyl-hydrazin (Trinitrohydrazo-*i*-amyl-benzol) Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2821.
- Amylodextrin, Eig., Unterscheid. von »löslicher« Stärke *A. Wróblewski* 2 2108.
- Amyl-theobromin, Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, H. Leins* 3 2585.
- Analyse, Quantitat. — mit Hilfe d. Telephons *H. Erdmann* 2 1175; Verwendung. d. unterphosphor. Säure in d. qualitativ. u. quantitativ. — *L. Vanino, F. Treubert* 2 1999; *L. Vanino* 2 2001; s. a. Elementaranalyse.

- Anhydro-*N*-Äthyl-cincholoiponsäuren, Bild., Eig., opt. Verh., Ag-Salze, Verh. gg. Phenylhydrazin u. Barytwasser *W. Koenigs* 2 1334.
- Anhydrobasen s. a. Benzimidazol- u. Benzoxazol-Derivate.
- Anhydrobisdiketohydrinden, Blaue Farbstoffe aus — *C. Liebermann* 3 3137.
- Anhydrobisdiketohydrinden-*m*-aminobenzoësäure, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3144.
- Anhydrobisdiketohydrinden-*p*-chloranilid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3144.
- Anhydrobisdiketohydrinden-*ps*-cumidid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3143.
- Anhydrobisdiketohydrinden- $\beta$ -naphtalid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3144.
- Anhydrobisdiketohydrinden-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3143.
- Anhydrodiindandion, Bild. aus Indandion, Bezieh. zum Cochenillefarbstoff u. Dibiphenyläthen *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2143.
- Anhydroecgonin, Verh. bei d. Reduct., (Ueberf. in Hydroecgonidin) Constitut. *R. Willstaetter* 1 702, 711, 3 2695.
- Anhydroecgonin-Aethylester, Ueberf. in Hydroecgonidin, Eig., Pikrat *R. Willstaetter* 1 712, 715.
- Anhydro- $\beta$ -oximido-*o*-nitrobenzoyloxalsäure- $\alpha$ -Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1040.
- Anhydroverbindungen, Neue Methoden z. Darst. d. — *St. v. Niementowski* 3 3062.
- Anile, zur Isom. d. — u. Hydrazone *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3003.
- Anilid aus Oxynaphtochinon u. Amino-1-nitro-4-phenol-2, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2135.
- Anilid aus Oxynaphtochinon u. Amino-1-nitro-5-phenol-2, Bild., Eig., Anal., Na-salz *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2138.
- Anilid aus Oxynaphtochinon u. Amino-1-nitro-6-phenol-4, Bild., Eig. *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2137.
- Anilin, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Einw. auf  $\alpha$ -Bromfettsäure-Ester, -Amide u. -Anilide *C. A. Bischoff* 2 2303, 2310, 2315; Einw. von  $\text{NCl}_3$  u.  $\text{Cl}$  auf freies u. salzs. — *W. Hentschel* 3 2643; Einw. von Estern auf freies u. salzs. — *St. v. Niementowski* 3 3071; Dekylechwefels. Salz, Bild. aus Schwefelsäuredidekylester, Anal. *F. Heusler* 3 2748 Anm.
- Anilin-azo- $\alpha$ -naphtol s. Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol.
- Anilino-acetanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2321.
- $\beta$ -Anilino-äthylendicarbonsäure-Aethylester, Bild. aus  $\beta$ -Anilindicarboxylglutarsäure-äthylester, Unterscheid. von letzt. *M. Guthzeit* 2 1758.
- $\alpha$ -Anilino-buttersäureäthylester, Eig. *C. A. Bischoff* 2 2307; Einw. von Anilin ders. 2 2320.
- $\alpha$ -Anilino-buttersäureamid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2313.
- $\beta$ -Anilino-*i*-buttersäureamid, Bild. aus  $\alpha$ -Brom-*i*-buttersäureamid u. Anilin, Eig., Anal., Ident. mit d. aus  $\beta$ -Anilinobuttersäurenitril erhalt. Prod. *C. A. Bischoff* 2 2314.
- $\alpha$ -Anilino-buttersäureanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2317.
- $\beta$ -Anilino-*i*-buttersäureanilid, Bild. aus  $\alpha$ -Brom-*i*-buttersäureanilid u. Anilin, Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -Anilino-*i*-buttersäure u. Synthese aus dieser *C. A. Bischoff* 2 2318.
- $\beta$ -Anilino-dicarboxylglutarsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal.,

- Ueberf. in  $\beta$ -Anilino-äthylendicarbonsäureester *M. Guthzeit* 2 1757.
- Anilino-diessigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2309.
- Anilino-diessigsäureamid (Phenylimino-diessigsäureamid) Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2311.
- Anilino-diessigsäureimid (Phenylimino-diessigsäureimid) Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2312.
- Anilino-essigsäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2320.
- Anilino-essigsäureanilid, Bild. aus Bromacetanilid u. Anilin, Eig. *C. A. Bischoff* 2 2316.
- Anilino-oximido-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von  $N_2O_3$  *Jovitschitsch* 3 2428.
- $\beta$ -Anilino-propionitril (Äthylidenanilinnitril), Bild. aus Äthylidendiphenamin, Eig. *A. Eibner* 2 1448.
- $\alpha$ -Anilino-propionsäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2320.
- $\alpha$ -Anilino-propionsäureamid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2312, 2320.
- $\alpha$ -Anilino-propionsäureanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2313, 2317, 2321.
- Anilino-säuren, Untersuch. üb. d. Leichtigk. d. Bild. von — *C. A. Bischoff* 3 2303.
- $\alpha$ -Anilino-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2308.
- $\alpha$ -Anilino-*i*-valeriansäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2303.
- $\alpha$ -Anilino-*i*-valeriansäureanilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2319.
- Anilin-*o*-sulfosäure, Bild. aus Phenylhydroxylamin *E. Bamberger, E. Hindermann* 1 654; Bild. aus Phenylsulfaminsäure, Umlager. in Anilin-*p*-sulfosäure *E. Bamberger, J. Kuns* 2 2276.
- Anilin-*p*-sulfosäure, Bild. aus Phenylsulfaminsäure *E. Bamberger, E. Hindermann* 1 655; Bild. aus Anilin-*o*-sulfosäure *E. Bamberger, J. Kuns* 2 2278.
- Anisaldehyd-Äthylenthionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, P. Graents* 1 1012.
- Anisdimethylacetal, Darst., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3058.
- p*-Anisidin, Einw. auf Aposafranin *O. Fischer, C. Giesen* 3 2490.
- p*-Anisidin-Diazophenylsulfon, Darst., *F. A. Hantsch, M. Singer* 1 314.
- p*-Anisidino-aposafranin, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer, C. Giesen* 3 2490.
- Anisol, Einw. von  $TeCl_4$  *E. Rust* 3 2829.
- Anisol-azo-*p*-chlorbenzol, Bild., Eig., Anal., Pt-doppelsalz *J. T. Hewitt, F. G. Pope, A. Phillips* 2 1630.
- o*-Anisol-Diazophenylsulfon, Darst., Eig., Anal. *A. Hantsch, M. Singer* 1 314.
- o*-Anisylhydrazino-acetessigsäureäthylester, Einw. von  $NaOH$  *R. Schiff, G. Viciani* 1 1165.
- p*-Anisyl-quecksilberchlorid, Bild. aus d.  $HgCl_2$ -doppelsalz d. Trianisylstibins, Eig. *C. Loeloff* 3 2836.
- Anthracencarbonsäure-1, Darst., Eig., Anal., Ident. mit der  $\beta$ -Anthracencarbonsäure von Liebermann u. vom Rath, Amid u. Anal. dess. *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1118.
- $\beta$ -Anthracencarbonsäure (von Liebermann u. vom Rath) s. *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1118.
- Anthrachinoncarbonsäure-1, Darst., Methylester, Amid, Eig. u.

- Anal. ders., Ueberf. in Amino-1-anthrachinon u. Anthracencarbon-säure-1 *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1115.
- Anthranilsäure, Ueberf. in *m*-Nitro-anthranilsäure *H. Rupe* 1 1097; Bild. von Amidinen d. — *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1186.
- Anthranilsäure-äthylester, Einw. von KCNS *H. Rupe* 1 1098.
- Anthranilsäureäthylester-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe* 1 1098.
- Antimon, Quantitat. Trenn. von As *O. Piloty, A. Stock* 2 1649; Trenn. von d. Edelmetallen dch. unterphosphor. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *L. Vanino* 2 2002.
- Antimon-derivate d. Anisols u. Phenetols *C. Loeloff* 3 2834.
- Antimon-Natrium, Darst., Einw. von *p*-Brom-anisol u. *p*-Brom-phenetol *C. Loeloff* 3 2835, 2841.
- Antipoden, Optische, Gegenseit. Umwändl. *P. Walden, O. Lutz* 3 2795; *P. Walden* 3 3146.
- Apeharmin, Mol.-Gew., F., Pikrat, Einw. von Salpetersäure, Methylir., Oxydat. mit KMnO<sub>4</sub> *O. Fischer* 3 2487.
- Aposafrafransalze, Constitut. *O. Fischer, E. Hepp* 1 396; Uebf. in Phenosafranin, Constit. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 2 1565; Uebf. in Induline u. Fluorindine dch. Methylamin, *p*-Anisidin, Aethylendiamin, *o*-Aminophenol u. *o*-Naphtylendiamin *O. Fischer, C. Giesen* 3 2489; Bild. aus Phenylphenazoniumsalzen, Eig. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 2624.
- Aposafrafranon, Ueberf. in Chlor-phenylphenazoniumchlorid dch. PCl<sub>5</sub> *O. Fischer, E. Hepp* 2 1830; Bild. aus Phenylphenazoniumsalzen, Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 2628.
- Apparate, App. zum: Gleichzeit. Erhitzen u. Bewegen von geschloss. Glasröhren *E. Fischer* 2 1485; Bestimm. d. Löslichk. mit geringen Mengen II. Salze *F. B. Kenrick* 2 1752; Extrahiren von Flüssigk. *E. Diepolder* 2 1797; Versuche zur Construct. von — für Dampfdichtebestimm. bei extremen Hitzegraden *V. Meyer, M. v. Recklinghausen* 2 1926.
- Apparate, Gasanalytische, Universalapp. für d. techn. Gasanalyse *O. Bleier* 1 697; Explosionscapillaren ders. 1 700; — zur N-Verbrennung ders. 1 701; Gasbüretten ders. 1 1210; s. a. Gasabmessung.
- Araban, Vork. eines — in Diastasepräparaten, welches bei d. Inversion Arabinose liefert; mögl. Identität mit Landwehr's Thiergummi *A. Wróblewski* 2 2291.
- Arabinose, Einw. von Bacillus mycoides *O. Emmerling* 2 1870; Bild. aus einem Araban aus Diastasepräparaten *A. Wróblewski* 2 2291.
- Arcolin (N-Methyl-tetrahydro-nicotinsäure-Methylester), Einw. von CH<sub>3</sub>J *R. Willstätter* 1 729.
- Arcolin-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. KOH *R. Willstätter* 1 729.
- Arginin, Spaltungsprodd. d. —, Constitut. *E. Schulze, E. Winterstein* 3 2879.
- Argon, Geschichte, Vork., Charakteristik *Cl. Winkler* 1 17; Nichtvork. im Blutfarbstoff *J. Zaleski* 1 965.
- Arsen, Regelmässigkeit bei d. Verb. von — mit d. Elementen d. O-Gruppe *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1846; quantitat. Trenn. von Sb *O. Piloty, A. Stock* 2 1649; Trenn. von d. Edelmetallen dch. unterphosphorig. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *L. Vanino* 2 2002; Quantit. Trenn. von Cu dch. Acetylen *H. G. Söderbaum* 3 3016.
- Arsenamphidverbindungen, Molekulargrösse, Verb. bei hoh. Temp., Regelmässigkeit bei d. Bild.

- u. Zers. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1343.
- Arsendiselenid, Verh. bei hoher Temp. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1346.
- Arsendiselentrisulfid, Einw. von NaOH u. NaSH *C. Messinger* 1 799.
- Arsendisulfid, Verh. bei hoher Temp., DD. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1344.
- Arsenhaltige Tapeten, Ursache d. Giftigkeit *B. Gosio* 1 1024; *O. Emmerling* 1 1026.
- Arsenmonoselenid, Darst., Fig., Anal., krystallograph. Untersuch., DD. *E. Szarvasy* 2 1244; Verh. bei hoher Temp., DD. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1346.
- Arsenpentaselenid, Verh. bei hoher Temp., DD. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1345.
- Arsenpentasulfid, Verh. bei hoher Temp. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1344.
- Arsenpentoxyd, Verh. bei hoher Temp. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1344.
- Arsenschimmelpilze vgl. *B. Gosio* 1 1025.
- Arsensulfid  $As_4S_3$  s. Verb.  $As_4S_3$ .
- Arsentrioxyd, Verh. bei hoher Temp., DD. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1344; Einw. auf d. Oxyde von Cu, Hg, Ag, Ni, Co, Sn, Cr, Mn, Pb u. Bi, d. Oxychloride von Cu u. Bi u. d. Amidochloride von Hg *C. Reichard* 2 1914.
- Arsentriselendisulfid, Einw. von NaOH, NaSH u.  $Na_3AsSSe_3 + 9H_2O$  *C. Messinger* 1 798.
- Arsentriselenid, Ueberf. in  $Na_3AsS_2Se_2 + 9H_2O$  *C. Messinger* 1 801.
- Arsentrisulfid, Verh. bei hoher Temp. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1344.
- Aschenbestandtheile, Seltene — aus Zuckerfabriks-Schlempekohlen *E. O. v. Lippmann* 3 3037.
- Asparaginsäure, Opt. Drehricht. in was. Lsg. bei versch. Temperaturen, Löslichkeit in Wasser *E. P. Cook* 1 294; Ueberf. in Polyasparsäuren *H. Schiff* 3 2449; Einw. von Benzaldehyd in alkal. Lsg. *E. Erlenmeyer jun.* 3 2897.
- Association oder Dissociation? Erwider. an *H. Crompton* u. *I. Traube* *H. Jahn* 3 2982.
- Associationsfactor, Bestimm. d. — versch. Körper *I. Traube* 1 273.
- Atmosphäre,  $CO_2$ -gehalt *W. C. Williams* 2 1450.
- Atomdispersion d. O in Aethern *J. W. Brühl* 1 164.
- Atomrefractionen von C, H, O u. N *I. Traube* 1 39, 43; — von O in Aethern *J. W. Brühl* 1 164.
- Atranorin, Vork., Fig., Anal., Formel, Constitut., Ident. mit d. Atranorsäure von *Paternò* u. *Oglialoro* u. *Parmelin*, Ueberf. in *Hesse's* Atranorinsäure, Physiol. u. Betocrinolcarbonsäure-methylester, Verh. beim Erhitzen mit Alkohol *O. Hesse* 1 358; Formel, Verh. beim Erhitzen mit Alkohol, Vork. *ders.* 2 1984.
- Atranorinsäure von *Hesse*, Bild. aus Atranorin, Formel, Anal. *O. Hesse* 1 359, 2 1984.
- Atranorinsäure von *Paternò* u. *Oglialoro* s. Physiol.
- Atranorsäure von *Paternò* u. *Oglialoro* s. Atranorin (*Hesse*).
- Atrarsäure s. Betocrinolcarbonsäure-methylester.
- Austrium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Antoxydation, Theoret. üb. d. — *C. Engler, W. Wild* 2 1669.
- Azidine s. Formazylo.
- Azoamide, Bezeich. für Diazoamidoverbb. *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2283 Anm.

- m*-Azo-anilin (*mm*-Diamino-azobenzol), Darst., Eig., Anal. d. Bromhydrates, Methylir., Identificir. mit d. Hydrazoanilin von Graeff *E. Noelling, Rosenstiel, E. Fourneau* 3 2938.
- Azobenzol, Bild. bei d. Einwirk. von Chlorkalklg. auf Phenylhydrazin *H. Brunner, L. Pelet* 1 284; Addit.-prod. mit Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2555.
- m*-Azodimethylanilin (*mm*-Tetramethyldiamino-azobenzol), Darst., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Hydrazo-dimethylanilin u. Tetramethyldiamino-benzidin *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2936.
- p*-Azo-dimethylanilin, Bild. aus *p*-Nitro-dimethylanilin, Eig., Ident. mit d. von O. Fischer u. Wacker bezw. Lippmann u. Lange, Noelling mit Cohn u. Baumann erhalt. Prodd. *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2946.
- p*-Azo-dimethylanilin (von Barbier u. Vignon), Ueb. dess. Bild. aus Anilin u. Nitrodimethylanilin, vgl. *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2946.
- m*-Azo-dimethylanilin-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Ag<sub>2</sub>O *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2939.
- Azofarbstoffe, Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 670; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- Azokörper, Addit. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2548.
- $\alpha, \alpha$ -Azonaphtalin, Darst. aus  $\alpha$ -Naphtalin-*syn*-diazosulfons. K., Eig. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 80.
- $\beta, \beta$ -Azonaphtalin, Darst. aus  $\beta$ -Naphtalin-*syn*-diazosulfonat, Eig., Anal., Reduct. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 82.
- Azophenol, Verbb. mit HCl u. Einw. von H<sub>2</sub>O auf letzt., Verh. d. Acetyl-, Benzoyl-, Benzolsulfonyl-Derivate u. d. Aether gg. HCl *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1624, 1629.
- m*-Azoxy-anilin (*mm*-Diamino-azoxybenzol), Darst., Eig., Anal. d. Bromhydrats, Methylir. *E. Noelling, Rosenstiel* 3 2934.
- p*-Azoxy-benzaldehyd, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Oxydat. zu *p*-Azoxybenzoesäure u. *p*-Nitrosobenzaldehyd *A. Kirpal* 2 1598.
- p*-Azoxy-benzoesäure, Bild., Eig., Anal. *A. Kirpal* 2 1599.
- Azoxy-benzol, Bild. a. Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann* 3 2878.
- Azoxy-benzyl, Constitut. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2279.
- m*-Azoxy-dimethylanilin (*mm*-Tetramethyldiamino-azoxybenzol), Darst., Eig., Anal., Salze, Umlager. *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2932.
- p*-Azoxy-dimethylanilin, Bild. aus *p*-Nitrodimethylanilin *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2946.
- m*-Azoxy-dimethylanilin-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Ag<sub>2</sub>O *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2935.
- Azoxykörper, Bild. a. Nitrosobenzol u. Alphyhydroxylaminen, Bezeichn. als Diimidooxyde *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2278.
- m*-Azoxy-toluol, Bild. aus *m*-Nitrosotoluol u. *m*-Tolyhydroxylamin *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2278.
- p*-Azoxy-toluol, Bild. aus *m*-Nitrosotoluol u. *p*-Tolyhydroxylamin, Mol.-Gew. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2278, 2279 Anm.

## B.

*Bacillus butylicus* (Fitz), Vork. in Hou aus d. Elsass u. in morschem Holz, Reincultur u. Trenn. vom *Bacillus subtilis*, Eigensch.,

- Verh., Vergahrung von Glycerin-  
isgg., Unterscheid. von einem d.  
Graunlobacter saccharo-butylicum  
(Beyerinck) hnlichen Bacillus *O.*  
*Emmerling* 1 452.
- Bacillus mycoides, Vork. in ge-  
gohrenem Gras, Einw. auf Eiweiss,  
Glucose, Arabinose, Xylose, Rohr-  
zucker, Maltose, Glykogen u. Stärke  
*O. Emmerling* 2 1870.
- Bacillus subtilis, Trenn. von Ba-  
cillus butylicus *O. Emmerling* 1 451.
- Bakterien, Vork. in gegohrenem Gras  
*O. Emmerling* 2 1870.
- Barbatinsure, Vork., Formel *O.*  
*Hesse* 1 358.
- Baryhydrat, Umwandl. opt. Anti-  
poden mittels — *P. Walden* 3 3150.
- Baryum-superoxyd, Verh. beim  
Erhitzen im Luft-, H-, CO- u. CO<sub>2</sub>-  
Strom *K. Frenzel, S. Fritz, V. Meyer*  
3 2517.
- Bemerkung zu den neuesten Arbeiten  
von Hantzsch *C. W. Blomstrand*  
2 1265.
- Bemerkungen zu Zelinsky's »Un-  
tersuch. in d. Hexamethylenreihe«  
*W. Markownikoff* 2 1211.
- Benzalaminoguanidin, Einw. von  
Diazobenzolchlorid *E. Wedekind* 1  
444.
- Benzalazin, Bild. aus Diphenyl-dihy-  
drotriazol, Fig., Anal. *A. Pinner* 2 1878.
- Benzaldehyd, Absorpt. elektr.  
Schwingung. *P. Drude* 1 944; zur  
Oxydat. in Ggw. von Essigsurean-  
hydrid deh. »activirt.« *O. W. P. Jo-  
rissen* 2 1952; Einw. auf Ketone  
versch. Constitut. *D. Vorlaender* 2  
2261; Bild. aus Benzoin *C. Engler,  
J. Grimm* 3 2923.
- Benzaldehyd-thylenthion-  
aminsure, Bild., Fig., Anal. *A.*  
*Michaelis, P. Grants* 1 1012.
- Benzaldehyd-*o*-dicarbonsäure,  
Darst., Isolir. mittels d. Naphtyl-  
amides, Fig., Anal. d. Ag-salzes *C.*  
*Liebermann* 1 695.
- Benzaldehyd-*o*-dicarbonsäure-  
*α*-Naphtylamid, Bild., Fig., Anal.,  
Constitut., Ag-salz u. Anal. dess.  
*C. Liebermann* 1 695.
- Benzaldehyd-Methylisoxazolon  
(Methyl-benzyliden-isoxazo-  
lon) Darst., Fig., Einw. von NaOH  
*R. Schiff, M. Betti* 2 1337.
- Benzaldehyd-Phenylhydrazon,  
Fig., Anal. *E. Fischer* 2 1242.
- Benzaldehyd-Semioxamazon,  
Bild., Fig., Anal. *W. Kerp, K. Unger*  
1 589.
- Benzaldehyd-Trimethylenthion-  
aminsure, Bild., Fig., Anal. *A.*  
*Michaelis, P. Grants* 1 1014.
- Benzal-diathylketon, Condensat.  
mit Na-Malonsuremethylester *D.*  
*Vorländer* 2 2265.
- Benzal-dipropylketon, Bild., Fig.,  
Anal., Condensat. mit Malonsäure-  
methylester *D. Vorländer* 2 2262.
- Benzaldoxim, Absorpt. elektr.  
Schwingung. *P. Drude* 1 964; Bild.  
aus  $\beta$ -Benzyl-chlor(brom)-hydroxyl-  
amin *C. Kjellin, Kuylenstjerna* 2 1897.
- Benzal-malonsäure-diäthylester,  
Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude*  
1 959.
- Benzal-pinakolin, Bild., Fig., Anal.,  
Einw. von Hydroxylamin, Addit.  
von Br. *D. Vorländer, F. Kalkow*  
2 2266, 2269.
- Benzalpinakolin-dibromid, Bild.,  
Fig., Anal., Einw. von alkoh. KOH  
*D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2272.
- Benzamid, Condensat. mit *mp*-To-  
luylendiamin *St. v. Niementowski*  
3 3064.
- Benzdiathylacetal, Darst., Fig.,  
Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3057.
- Benzenyl-methyl-*m*-nitrophe-  
nyl-amid-phenyl-imidin s. Me-  
thyl(a)-phenyl(b)-*m*-nitro-phenyl(a)-  
benzenylamidin.
- Benzenyl-methyl-phenyl-amid-  
imidin s. Methyl(a)-phenyl(a)-ben-  
zenylamidin.

- Benzenyl-methyl-phenyl-amid-  
 $\beta$ -naphthyl-imidin s. Methyl(a)-  
 phenyl(a)- $\beta$ -naphthyl(b)-benzenyl-  
 amidin.
- Benzenyl-methyl-phenyl-amid-  
 $m$ -nitrophenyl-imidin s. Methyl-  
 (a)-phenyl(a)- $m$ -nitrophenyl(b)-ben-  
 zenylamidin.
- Benzenyl- $\beta$ -naphthenyl-hydrazidi-  
 nin, Bild., Fig., Anal., Uebf. in  
 Phenyl-naphthyl-triazol *A. Pinner, A.*  
*Salomon* 2 1883.
- Benzenyl- $m$ -nitrodiphenyl-amidi-  
 nin s. Phenyl- $m$ -nitrophenyl-benze-  
 nylamidin.
- Benzenyl-phenyl-amidin, s. Phe-  
 nyl-benzenylamidin.
- Benzenyl-phenyl-benzyl-amidi-  
 nin s. Phenyl(a)-benzyl(b)-benzenyl-  
 amidin.
- Benzenyl-phenyl- $\beta$ -naphthyl-  
 amidin s. Phenyl- $\beta$ -naphthyl-benze-  
 nylamidin.
- Benzhexahydroanilid s. Benzoyl-  
 hexamethylenamin.
- Benzidin, Condensat. mit Furfurol  
*R. Ehrhardt* 2 2014; Einw. von  
 diazotirt. — auf Benzol *E. Castella-*  
*neta* 3 2799.
- Benzil, Bild. aus Benzoin *C. Engler,*  
*J. Grimm* 3 2923.
- Benz- $m$ -nitranilid-imidechlorid,  
 Bild., Fig., Anal., Einw. v. Anilin  
*H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1786.
- Benzoësäure-äthylester, Absorpt.  
 elektr. Schwingg. *P. Drude* 1 944.
- Benzoësäure-phenylester, Bild.  
 aus Phenol u. Benzoylchlorid in  
 Ggw. von sublimirt.  $\text{FeCl}_3$ . *M. Nencki,*  
*E. Stoeber* 2 1771.
- Benzoësäuresulfinid (Saccharin),  
 Einw. von Äthylenbromid, Form-  
 aldehyd, Chlorameisensäureäthyl-  
 ester, Chloressigsäuremethyl- und  
 -äthylester, Benzoylchlorid,  $\beta$ -Brom-  
 äthylphenyläther u. Pikrylchlorid *H.*  
*Eckenroth, G. Koerppen* 2 1265.
- Benzoin, Prodd. d. Zers. bei  $280^\circ\text{C}$ .  
*Engler, J. Grimm* 3 2923.
- Benzol, Einw. d. dunklen elektr.  
 Entlad. auf — *S. Losanitsch, M.*  
*Jovitschitsch* 1 138; Einw. auf Ni-  
 trosoacetanilid *E. Bamberger* 1 368;  
 Absorpt. elektr. Schwingg. *P. Drude*  
 1 944; Bild. bei Einw. von conc.  
 HJ auf  $m$ - u.  $p$ -Xylol *W. Markowni-*  
*koff* 2 1213; Condensat. mit Säure-  
 chloriden in Ggw. von sublimirt.  $\text{FeCl}_3$   
*M. Nencki, E. Stöber* 2 1768; Nach-  
 weis in d. Druckdestillaten d. Thrans.  
*C. Engler, Th. Lehmann* 2 2368,  
 Nachweis in Cracking-Oelen *C. Eng-*  
*ler, H. Grüning* 3 2917; Umsetz-  
 geschw. von isom. Bi-, Tri- u. Te-  
 tra-Derivaten d. —, Constitut. d.  
 Benzolringes *N. Menschutkin* 3 2966.
- Benzol-azo-acetessigsäureäthyl-  
 ester, Existenz zweier Isom., Eig.,  
 Constitut. *C. Kjellin* 2 1905.
- Benzol-azo-crotonsäureester  
 (von Nef), Einw. von Br, Constitut.  
*P. C. Freer* 1 737.
- Benzol-azo- $p$ -cyanphenol, Bild.,  
 Einw. von Eisessig *K. Auwers, H.*  
*Rührig* 1 998.
- Benzol-azo-hydroxybenzylamid,  
 Bild., Fig., Anal. *E. Bamberger, E.*  
*Renault* 2 2286.
- Benzol-azo- $o$ -kresol, Verb. mit  
 HCl *J. T. Hewitt, F. G. Pope,*  
*Marsden* 2 1627.
- Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol (Anilin-  
 azo- $\alpha$ -naphthol), Darst., Eig., Con-  
 stitut., Chlorhydrat, Anal. d. K-  
 salzes, Verh. gg. Eg., Uebf. in Di-  
 oxy- $\beta$ -dinaphthyl-disazo-benzol *O.*  
*N. Witt, J. Dedichen* 3 2655.
- Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol-Sulfo-  
 säure (Tropäolin 000), Bild.,  
 Eig., Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$  *O. N. Witt,*  
*J. Dedichen* 3 2664.
- Benzol-azo-2-naphthol-1-sulfo-  
 säure-3, Bild. aus Naphthol-1-sulfo-  
 säure-3 u. Diazobenzolchlorid, Anal.  
 d. Na-salzes, Reduct. zu Amino-2-  
 naphthol-1-sulfosäure-3 *L. Gatter-*  
*mann, H. Schulze* 1 54.
- Benzol-azo-2-naphthol-1-sulfo-

- säure-5, Bild. aus Naphtol-1-sulfosäure-5 u. Diazobenzolchlorid, Anal. d. Na-salzes, Reduct. zu Amino-2-naphtol-1-sulfosäure-5 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 51.
- Benzol-azo-2-naphtylamin-1-sulfosäure-5, Bild. aus Naphtylamin-1-sulfosäure-5 u. Diazobenzolchlorid, Anal. d. Na-salzes, Benzylidenverb., Reduct. zu Naphtylendiamin-1,2-sulfosäure-5 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 52.
- Benzol-azo-*p*-nitrophenol, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Röhrig* 1 995.
- Benzol-azo-*p*-oxybenzoesäure, Bild., Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Ester *K. Auwers, H. Röhrig* 1 993.
- Benzol-azo- $\beta$ -oxynaphtochinon, Bild., Eig., Anal., NH<sub>4</sub>- u. Ag-salz, Oxim, Reduct. *F. Kehrmann, M. Goldenberg* 2 2127.
- Benzol-azo-phenol, Verb. mit HCl, Bild., Eig., Anal., Einw. von H<sub>2</sub>O *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1625.
- Benzol-azo-tetramethyldiaminobenzidin, Bild., Eig., Anal. *E. Noelting, E. Fournaux* 3 2944.
- Benzol-azo-triphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Tetraphenylmethan *M. Gomberg* 2 2045.
- Benzoldiazoniumchlorid (Diazobenzolchlorid), Verh. gg. 3- u. 5-Sulfosäuren d. 1-Naphtols u. 1-Naphtylamins *L. Gattermann, H. Schulze* 1 50; Einw. von Kaliumsulfid *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 71; Einw. auf Benzalaminoguanidin *E. Wedekind* 1 444; Einw. auf Oxy-chinone *F. Kehrmann, M. Goldenberg* 2 2125; Explosive Eig. *A. Hantzsch* 2 2342 Anm.; Verh. gg. KCN u. AgCN *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2533; Einw. auf Chlor-, Brom- u. Cyan-Essigsäure, Brenztraubensäure-phenylhydrazon *E. Wedekind* 3 2995, s. a. Diazonium-salze.
- Benzoldiazophenylsulfon, Verh. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2557.
- Benzol-disazo-*m*-phenylendiamin (Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin), Isolir. austechn. Bismarckbraun, Eig., Anal. d. Verb. mit Benzol u. Phenol *E. Täuber, F. Walder* 2 2115; Darst., Eig., Erkenn. als Hauptbestandtheil d. Bismarckbrauns *dis.* 3 2901.
- Benzolhexachlorid, Bild. bei d. Zers. von NCl<sub>3</sub> in Bzl.-lsg. *W. Hentschel* 2 1436.
- Benzol-hydrazo-triphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Benzol-azo-triphenylmethan *M. Gomberg* 2 2044.
- Benzolkohlenwasserstoffe, Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thrans *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2368.
- Benzolsulfinsäure, Einw. auf Diazoniumsalze, Diazoäther, Diazocyanide, *o*-Diazobenzoësäure, Diazophenole *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312; Addit. an Azo- u. Diazo-Körper *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2548; Einw. auf Tetramethyldiaminobenzhydrol *O. Hinsberg* 3 2803.
- Benzolsulfosäure-azo-Aminomethylaziminobenzol, Bild., Eig., Anal. d. Ca-salzes *J. Pinnow, E. Koch* 3 2858.
- Benzolsulfosäure-azo-Tetramethyldiamino-1,3-benzol, Bild., Eig., Anal., Spalt. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3116.
- Benzonitril, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Bild. aus Benzylbenzamidimidchlorid, Eig. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1789.
- Benzoparathiazin, Bild. v. Derivaten d. — *O. Unger* 1 607; *O. Unger, G. Graff* 2 2389.
- Benzophenon, Darst. aus Bzl., Benzoylchlorid u. sublimirt. FeCl<sub>3</sub>, Eig., Anal. *M. Nencki, E. Stöber* 2 1768; Einw. von Benzylamin *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3007.
- Benzophenonchlorid, Einw. von

- Benzylamin *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3007.
- Benzothiazol (Methenyl-aminothiophenol), Bild. aus *o*-Aminophenyl-thio- $\mu$ -methylbenzothiazol, Anal. *O. Unger, G. Graff* 3 2399.
- Benzotrichlorid, Condensat. mit Thiophen *A. Nahke* 2 2048.
- Benzoxazol (Methenyl-*o*-aminophenol) Anlager. von Halogenwasserstoff an d. Halogensubstitutionsprodd. dess. *H. N. Mc Coy* 2 1691 Anm.; Bild. aus *o*-Aminophenol u. Formamid *St. v. Niementowski* 3 3064.
- Benzoyl-acetessigsäureäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 954.
- Benzoyl-aceton, Absorpt. elektr. Schwing. 1 954; Verb. beim Erhitzen auf 300° C. *Engler, J. Grimm* 3 2924.
- Benzoylameisensäure-*o*-carbonsäure (Phenyläthylonsäure-2-methylsäure-1) Bild. bei d. Oxydat. von Diketohydrinden *V. Kaufmann* 1 387.
- p*-Benzoylamino-benzhydrol, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 138.
- $\alpha$ -Benzoylamino-*p*-oxyzimmtsäure, Bild. Uebf. in Tyrosin *E. Erlenmeyer jun., J. T. Halsey* 3 2981.
- $\alpha$ -Benzoylamino-zimmtsäure, Bild., Einw. v. NH<sub>3</sub> *E. Erlenmeyer jun.* 3 2976.
- $\alpha$ -Benzoylamino-zimmtsäure (von Plöchl) ist  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure *E. Erlenmeyer jun.* 3 2976.
- Benzoyl-*o*-benzoësäuresulfimid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1267.
- Benzoyl-*a-d*-Carvoxim, Bild., Eig., Anal., spec. Drehungsvermög. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2071.
- Benzoyl- $\alpha$ -*l*-Carvylamin, Bild., Eig., Anal., spec. Drehungsvermög. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2073.
- Benzoyl- $\beta$ -*d*-Carvylamin, Bild., Eig., Anal., spec. Drehungsvermög. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2073.
- Benzoyl- $\beta$ -*l*-Carvylamin, Bild., Eig., Anal., spec. Drehungsvermög. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2074.
- racem. Benzoyl- $\alpha$ -Carvylamin, Bild., Eig., Anal. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2074.
- racem. Benzoyl- $\beta$ -Carvylamin, Bild., Eig., Anal. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2074.
- Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin, Darst. aus Benzoyldiazobenzol, Eig., Anal., Spalt. dch. HCl *A. Hantzsch, M. Singer* 1 320.
- Benzoyldiaminohydrozimmtsäure-lactimid (von Plöchl) ist  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäureamid; Ident. mit d. Phenyl- $\beta$ -aminomilchsäure bez. d. Imidozimmtsäureanhydrid von Plöchl; Spalt. dch. Salzs. *E. Erlenmeyer jun.* 3 2976.
- Benzoyl-diazobenzol, Uebf. in Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin dch. HCl *A. Hantzsch, M. Singer* 1 319.
- Benzoyl-essigsäureäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 952; Einw. von Benzylamin, Diphenylhydrazin *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3005, 3009.
- Benzoylessigsäureäthylester-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3009.
- Benzoyl-hexamethylenamin (Benzhexahydroanilid), Bild. aus  $\alpha$ -Hexahydrobenzophenon-Oxim, Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Acetyl-hexamethylenamin *W. Scharvin* 3 2863.
- Benzoylmethyl-Kresyl-Aether a. Kresol-Phenacyläther.
- Benzoyl-ornithin, Bild. aus Ornithursäure *E. Schuler, E. Winterstein* 3 2881.
- Benzoyl-*o*-Oxydiphenylessigsäure, Darst., Eig., Anal., Ag. salz *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 127.
- Benzoyl-3-phtalsäure-1,2, Darst., Ueberf. in Anthrachinoncarbonsäure-1 *C. Graebe, S. Blumenfeld* 1 1115.

- Benzoylsuperoxyd**, Eig., Verh. gg. HF, HCl, HBr, HJ, CH<sub>2</sub>O, KCN, Zn + HCl, Na-Amalgam, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>. *L. Vanino* 2 2003.
- Benzylalkohol**, Bild. aus benzylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, L. Lowitsch* 1 870; Absorpt. elektrischer Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. aus  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin u. Diazoniumsalzen. *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2288.
- Benzylamin**, Amidosulfons. u. benzylsulfamins. Salz, Bild., Eig., Anal. ders. *C. Paal, L. Lowitsch* 1 872; Bild. bei Einw. von Benzaldehyd auf Glykocoll. *E. Erlenmeyer jun.* 2 1528; Verkett. m.  $\alpha$ -Bromfettsäureestern, Vergl. mit Anilin. *C. A. Bischoff* 3 3169, 3172; Constit. d. Einw.-prod. von Acetessigsäureäthylester, Einw. auf Benzoylessigsäureäthylester, Acetophenon, Benzophenon, Benzophenonchlorid, Phenyl-Anisyl-Ketonchlorid. *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3003.
- Benzylamin - Acetessigsäureäthylester** (Benzylamino-crotonsäureäthylester od. Benzylimino-buttersäureäthylester?), Constitut. *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3003.
- Benzylamin-Benzoylessigsäureäthylester** (Benzylamino-zimmtsäureäthylester od. Benzylimino-dihydrozimmtsäureäthylester?), Bild., Eig., Anal., Constitut. *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3005.
- Benzylamin-carbonat**, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3172.
- Benzylamino-äthylendicarbonsäureäthylester**, Bild., Eig., Anal. *S. Ruhemann, A. S. Hemny* 2 2024.
- $\alpha$ -Benzylamino-buttersäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3171.
- $\alpha$ -Benzylamino-*i*-buttersäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3171.
- Benzylamino-crotonsäureäthylester** s. Benzylamin-acetessigsäureäthylester.
- $\alpha$ -Benzylamino-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3170.
- $\alpha$ -Benzylamino-*i*-valeriansäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3171.
- Benzylamino-zimmtsäureäthylester** s. Benzylamin-benzoylessigsäureäthylester.
- Benzyl-anilin**, Bild. bei Einw. von Anilin auf Benzylbenzamidimidchlorid, Eig., Jodhydrat, Nitrosoverb. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1789.
- Benzyl-azo- $\alpha$ -benzyl-naphtylamin**, Bild. aus benzylsulfnitrosamins.  $\alpha$ -Naphtylamin, Eig., Chlorhydrat u. Anal. dess. *C. Paal, L. Lowitsch* 1 877.
- Benzylbenzamidimidchlorid**, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin u. Methylanilin. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1788.
- $\beta$ -Benzyl-chlor-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal., Spalt. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1896.
- Benzyleyanid**, Absorpt. elektrischer Schwingungen. *P. Drude* 1 944.
- $\alpha$ -Benzyl-hydroxylamin, Verh. gg. Nitrosobenzol. *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2280 Anm.; Einw. von Diazoniumsalzen. *diez.* 2 2288.
- $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin, Anal. d. Chlorhydrates, Einw. von HCl. *C. Kjellin* 2 1894; Ueberf. in Bisnitrosylbenzyl dch. FeCl<sub>3</sub>, Einw. von Nitrosobenzol. *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2279.
- $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin, Einw. von Cl u. Br. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1896; *C. Kjellin* 2 1969.
- $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -diphenylitaconsäure, Darst., Eig., Ca-salz. *H. Stobbe* 1 95.

- Benzyliden- $\beta$ -naphtenylhydrazin, Bild., Eig., Anal., Pikrat *A. Pinner, A. Salomon* 2 1880.
- Benzyliden-*p*-phenoxylessigsäurehydrazin, Bild., Eig., Anal. *C. Howard* 2 2103.
- Benzylimino-acetophenon, Bild., Eig., Anal. *A. Hantsch, E. v. Hornbostel* 3 3006.
- Benzylimino-benzophenon, Bild., Eig., Anal. *A. Hantsch, E. v. Hornbostel* 3 3007.
- Benzylimino-buttersäureäthylester s. Benzylamin-acetessigsäureäthylester.
- Benzylimino-hydrozimmtsäureäthylester s. Benzylamin-benzoylessigsäureäthylester.
- Benzyljodid, Bild. aus benzylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, L. Lowitsch* 1 878.
- Benzyl-nitrosacetamid s. Acetyl-Benzyl-Nitrosamin.
- $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -oximido-buttersäure ( $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure-Oxim), Bild. d. Na- u. Ba-salzes aus Methylbenzylisoxazon, Eig., Anal. ders. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1161.
- Benzylpyrotartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3040.
- Benzylsulfaminsäure, Darst., Eig., Anal., Ag-, Ba- u. Benzylamin-Salz u. Anal. ders., Ueberf. in benzylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, L. Lowitsch* 1 878.
- Benzylsulfnitrosaminsäure, Bild., Eig., Anal. d. Na, K-, *i*-Amylamin-, Anilin-, Phenylhydrazin-, *p*-Toluidin- u.  $\alpha$ -Naphthylamin-Salzes, Einw. von Wasser, Alkohol, H<sub>2</sub> auf das K-salz, Einw. von *i*-Amylamin auf d. *i*-Amylaminsalz, Ueberf. d.  $\alpha$ -Naphthylaminsalzes in Benzylazo- $\alpha$ -benzyl-naphthylaminchlorhydrat *C. Paal, L. Lowitsch* 1 874.
- Berichtigung d. Einw. alkohol. NH<sub>2</sub>.OH-lsg. auf Mesityloxid betreff. *C. Harries* 1 460; — d. opt. Constanten des Mono-, Di- u. Tri-Aethanolamins betreff. *L. Knorr* 2 1492.
- Bernsteinsäure, Bild. aus Sedanol-säure, Eig. *G. Ciamician, P. Silber* 2 1482; Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcon *O. Emmerling* 2 1864; Einw. von Essigsäureanhydrid auf d. Na-salz *R. Fittig* 2 2148; Bild. aus *l*-Brombernsteinsäure u. Na-Amalgam *P. Walden* 3 8148.
- Bernsteinsäure-eugenolester, Darst., Eig., Anal., Einw. von Anilin u. Phenylhydrazin *M. Rogow* 2 1795.
- Bestimmung, Titrimetr. — von Äthylalkohol u. Essigsäureäthylester *B. Kuriloff* 1 741.
- Betocrinolcarbonsäure-methylester, Bild. aus Atranorin, Ident. mit d. Atrarsäure v. Paternò u. Oglialoro u. mit Physcianin *O. Hesse* 1 359; Ident. mit Ceratophyllin, Atrarsäure u. Physcianin ders. 2 1988.
- Biertreber, Vergähr. d. — *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2580 Ann.
- Bierwürze, Verh. sehr stark zucker- oder glycerin-halt. — gg. Hefe *H. Buchner* 3 2672.
- Bildungsgeschwindigkeit der Amidoazokörper *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 671; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075; — d. Ester d. aliph. Alkohole *N. Menschutkin* 3 2783.
- Bilivardinsäure, Bild. aus Gallenfarbstoff, Eig., Anal., Ag-salz, Vergleich mit d. Hämatinsäuren *W. Küster* 2 1833.
- Bis-*o*-aminobenzyl-Hydroxylamin, Entsteht aus Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamin, Eig., Anal. *C. Paal, H. Poller* 1 60.
- Bis-Azoxybenzyl, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2281.

- Bis-Benzoyloxy-crotonsäure-äthylester**, Bild., Eig., Anal., Verseif., Einw. von conc. Schwefelsäure, alkoh.  $\text{NH}_3$ , Phenylhydrazin *C. Paal, F. Härtel* 2 1994.
- Bis-Diazoniumsalze**, Darst. aus *m*- u. *p*-Phenylendiamin, Eig. der Chloride u. Sulfate, Anal. *A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 92.
- Bis-Diphenylpyrazolon**, Entsteh. bei Einw. von Phenylhydrazin auf Thiobenzoylthioessigsäuredisulfid *E. Baumann, E. Fromm* 1 116.
- Bismarkbraun (Vesuvium, Phenylbraun)**, Bestandtheile *E. Täuber, F. Walder* 2 2111; Nachweis von *m*-Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin als Hauptbestandtheil *dis.* 3 2899; Zus. vergl. auch *R. Möhlau, L. Meyer* 2 2203.
- Bis-Methyl-phenyl-pyrazolon**, Bild. aus Bisbenzoyloxycrotonsäure-äthylester, Eig., Anal., Oxydat. zu Pyrazolblau *C. Paal, F. Härtel* 2 1995.
- Bismuthine**, Aromat., vgl. *A. Gillmeister* 3 2843.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-Aethylamin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 64.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-Allylamin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 68.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-*i*-Amylamin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 67.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-Anilin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 69.
- Bis-*o*-nitrobenzyl-Hydroxylamin**, Entsteh. aus *o*-Nitrobenzylchlorid u. Hydroxylamin, Constanten, Anal., Chlorhydrat, Acetylverb., Reduct., Einw. von salpetrig. Säure *C. Paal, H. Poller* 1 59.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-Methylamin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 63.
- Bis-*p*-nitrobenzyl-Propylamin**, Darst., Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 65.
- Bis-Nitrosobenzyl (Bis-Nitrosylbenzyl)**, Darst., Constat. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstierna* 2 1897; *C. Kjellin* 2 1969; Bild. aus  $\beta$ -Benzylhydroxylamin u.  $\text{FeCl}_3$  *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2279.
- Bis-Nitrosyl-*p*-brombenzyl**, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *syn*- u. *anti-p*-Brombenzaloxim, Constat. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstierna* 2 1898; *C. Kjellin* 2 1969.
- Bis-Nitrosyl-*o*-nitrobenzyl**, Bild., Eig., Spalt., Constat. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstierna* 2 1900.
- Bis-Nitrosyl-*p*-nitrobenzyl**, Darst., Constat. *C. Kjellin, K. G. Kuylenstierna* 2 1897; *C. Kjellin* 2 1969.
- Bis-Phenyl-acetyloxy-acrylsäureäthylester**, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, F. Härtel* 2 1996.
- Bis-Phenyl-benzoyloxy-acrylsäureäthylester**, Bild., Eig., Anal. *C. Paal, F. Härtel* 2 1997.
- Bixin (Orleanfarbstoff)**, Darst. von krystallisirt. —, Anal. *K. G. Zwick* 2 1972.
- Blausäure s. Cyanwasserstoff.**
- Bleichlorat**, Löslichk. in W. von 18°, spec. Gew. d. gesätt. Lsg. *F. Mylius, R. Funk* 2 1718.
- Bleichlorid**, Hydrolyse *H. Ley* 2 2194.
- Bleioxyd**, Verb. gg.  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Bleisuperoxyd**, Verb. beim Erhitzen im Luft-, H-, CO- u. CO<sub>2</sub>-Strom *K. Frensel, S. Frits, V. Meyer* 3 2517; Verb. gg.  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Blutfarbstoff**, Nichtvorkommen d. Argons im — *J. Zaleski* 1 965.
- Braunkohlen-Oele**, Zus. d. bei d. Destillat. schwerer — — unt. Ueberdruck erhalt. Destillate *C. Engler, C. Schneider* 3 2919.

- Braunkohlentheer, Prodd. d. Destillat. von —, Vergl. mit Schiefertheer *F. Heusler* 3 2744.
- Braunkohlentheer - Destillate, Selbstpolymerisat. d. — *C. Engler* 2 2363.
- Brenzcatechin, Bild. aus Vinylbrenzcatechin, Eig., Anal. d. Pb-verb. *H. Kunz-Krause* 2 1620; Einwirk. von Aethylnitrit *H. Rupe, Lehard* 3 2445 Anm.; Bild. aus *o*-Aminophenol beim Erhitzen mit verd. Säuren oder Salzsäure *J. Meyer* 3 2569.
- Brenztraubenaldehyd-*o*-anisylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1165.
- Brenztraubendianthranilsäure, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1190.
- Brenztrauben-di-*m*-homoanthranilsäure, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1192.
- Brenztraubensäure, Einw. auf Anthranilsäure u. *m*-Homoanthranilsäure *M. Kowalski, St. v. Niementowski* 2 1190; Condensat. mit Thiophen *A. Nahke* 2 2040.
- Brenztraubensäure-*p*-Bromphenylhydrazon, Darst., Eig., Anal., Spaltg. dch. Salzsäure *L. Balbiano* 1 290.
- Brenztraubensäure - Phenylhydrazon, Ueberf. in Formazylmethan *E. Wedekind* 3 2998.
- Brenzweinsäure, Alkylirte Imide d. — *M. Kling* 3 3039.
- Brom, Atomrefract. *I. Traube* 1 42.
- Brom-acetal, Condensat. mit Thiophen *A. Nahke* 2 2042.
- Brom-acetamid, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2311.
- Brom-acetanilid, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2316.
- ω*-Bromaceto-*α*-naphtol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Naphtoketocumaran u. Naphtoflavonderivate *G. Ullmann* 2 1468.
- ω*-Brom-acetophenon s. Phenacylbromid.
- Brom-acetylbromid, Einw. auf Toluol, *ps*-Cumol u. Pentaäthylbenzol *F. Kunckell* 2 1713; Einw. auf *o*-Aminothiophenol *O. Unger* 1 108; *O. Unger, G. Graff* 3 2398.
- Bromacetyl-brom-acetylnaphtol, Bild., Eig., Anal. *G. Ullmann* 2 1468.
- Bromacetyl-2-brom-naphtol-1, Bild., Eig., Anal., Acetyl-verb. *G. Ullmann* 2 1468.
- Bromäthylamin, Einw. von  $\text{NaHCO}_3$  auf d. Bromhydrat, Ueberf. in *μ*-Methyloxazolin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2494.
- Bromäthyl-*o*-benzoësäuresulfimid, Bild., Ueberf. in Oxäthyl-*o*-benzoësäuresulfimid *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1266.
- Bromallyl, Geschw. d. Umsetz. mit primären aliphatischen Aminen *N. Menschutkin* 3 2775; mit arom. Aminen *ders.* 3 2967.
- p*-Bromanilin-oxalat, F., Anal. *L. Balbiano* 1 291.
- p*-Brom-anisol, Ueberf. in Trianisylstibin *C. Löloff* 3 2835; Einw. auf Wismuth-Natrium *A. Gillemeister* 3 2848.
- syn*- u. *anti*-*p*-Brom-benzaldoxim, Bild. aus *β*-*p*-Brombenzylhydroxylamin u. Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl, Eig., Anal., Umlager. d. Anti- in die *Syn*-form *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1898.
- p*-Brombenzol-azo-*i*-propylenperbromide, Bild., Eig. *P. C. Freer* 1 737.
- p*-Brom-benzoldiazocarbamid-Benzolsulfinsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2557.
- Brom-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Dansiger*

- 3 2538; Addit.-prod. mit Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2556.
- Brom-benzoldiazoimidocyanid-Benzolsulfinsäure, Bild., Eig. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2557.
- p*-Brom-benzoldiazoniumchlorid, Darst. d. neutralen, Eig., Anal. *B. Hirsch* 1 1149; Darst. d. drittelsauren, Eig., Anal., Umwandel. in d. neutrale *A. Hantzsch* 1 1154; Verh. gg. alkoh. HCl *ders.* 2 2342.
- p*-Brom-benzoldiazonium-Silber-Cyanid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Dansiger* 3 2547.
- p*-Brombenzol-Diazophenylsulfon, Darst., Eig., Reduct. *A. Hantzsch, M. Singer* 1 314.
- m*-Brom-benzoldiazosulfonate, Darst., Eig., Anal. d. Anti-Ag-sulzes *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 76.
- p*-Brombenzol-*anti*-diazosulfonate, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 76.
- p*-Brombenzol-*anti*-diazosulfonsäure, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 86.
- p*-Brombenzolsulfinsäure, Darst., Einw. auf *o*-Diazobenzoësäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2559.
- p*-Brombenzyl-*i*-benzaldoxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Brombenzyl-hydroxylamin *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1898.
- β*-*p*-Brombenzyl-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates, Einw. von Br-wasser *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1898.
- l*-Brombernsteinsäure, Einw. v. NH<sub>3</sub> u. Triäthylamin, Ueberf. in *d*-Aminobernsteinsäure *P. Walden, O. Lutz* 3 2795; Opt. Verh. in Ggw. alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Walden* 3 2893, 2894; Umwandel. in *l*-Aepfelsäure mittels Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in Fumarsäure u. *d*-Aepfelsäure mittels KOH, Barythydrat u. methylalkoh. KOH, Reduc. zu Bernsteinsäure mit Na-Amalgam *ders.* 3 3147.
- α*-Brom-buttersäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2305; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *ders.* 3 2464, 2467, 2469, 2476; Einw. auf *o*- u. *p*-Aminophenol *ders.* 3 2928, 2929; Verkett. mit Benzylamin, Methylanilin, Äthylanilin *ders.* 3 3171, 3174, 3179.
- α*-Brom-*i*-buttersäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2305; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *ders.* 3 2464, 2468, 2469, 2477; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Chloranilin *ders.* 3 2760, 2762, 2763; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitro-anilin *ders.* 3 2765, 2766, 2767; Verkett. mit Nitro-2-toluidin-1,4, Nitro-5-toluidin-1,2 u. Nitro-3-toluidin-1,4 *ders.* 3 2769, 2770, 2772; Einw. auf *o*- u. *p*-Aminophenol *ders.* 3 2928, 2929; Verkett. mit Benzylamin, Methylanilin, Äthylanilin *ders.* 3 3171, 3174, 3179.
- α*-Brom-buttersäureamid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2313; Verkett. mit *p*-Toluidin *ders.* 3 2474.
- α*-Brom-*i*-buttersäureamid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2314; Verkett. mit *p*-Toluidin *ders.* 3 2475.
- α*-Brom-buttersäureanilid, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2317.
- α*-Brom-*i*-buttersäureanilid, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2317.
- α*-Brom-buttersäurebromid, Verkett. mit Methylanilin *C. A. Bischoff* 3 3177.
- α*-Brom-*i*-buttersäurebromid, Verkett. mit Methylanilin *C. A. Bischoff* 3 3177.
- Brom-butylene, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. —. *N. Menschutkin* 3 2790.

- $\alpha$ -Brombutyryl-äthylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3180.
- $\alpha$ -Brom-*i*-butyryl-Aethylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3180.
- $\alpha$ -Brombutyryl-methylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3177.
- $\alpha$ -Brom-*i*-butyryl-Methylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3177.
- Brom-carmin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -, Constitut. *C. Liebermann, H. Vowinckel* 2 1736.
- Brom-cumaron, Ueberf. in Nitrobrom-cumaron *R. Stoermer, O. Richter* 2 2096.
- Brom-*ps*-cumenol, Bild. aus Monobrom-*ps*-cumenolbromid *K. Auwers* 1 754.
- Brom-*ps*-cumenolbromid, Einw. von Essigsäure- u. *i*-Buttersäure-Anhydrid, Bild. aus *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol, Eig., Anal., Ueberf. in Dibrom-*ps*-cumenolbromid u. in Monobrom-*ps*-cumenol, Einw. von Alkoholen u. Basen *K. Auwers* 1 750, 753.
- p*-Brom-cumol, Einw. auf Wis-muthnatrium *A. Gillmeister* 3 2847.
- Brommethyl-*ps*-Cumyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 1714.
- p*-Brom-diazoamidobenzol, Norm. u. abnorm. Modif., Bild., Eig., Anal., Constit., Verh. gg. Säuren, Phenyl-*i*-cyanat *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1395.
- p*-Brom-*i*-diazobenzolkalium, Darst., Reduct. zu *p*-Bromphenylhydrazin *E. Bamberger, N. Rongger* 1 216; Bild. aus *p*-Bromdiazobenzolsäure *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260.
- p*-Brom-*n*-diazobenzolkalium, Einw. von Na-Amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 216; Darst. nach Schraube, Verh. gg. Na-Amalgam *A. Hantzsch* 1 340.
- p*-Brom-diazobenzolsäure (*p*-Bromphenyl-nitramin), Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Umlager. in *p*-Brom-*o*-nitranilin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260.
- p*-Brom-diazobenzolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*p*-Bromphenyl-Nitramin), Eig., Anal., Umlager. in *p*-Brom-*o*-nitro-Methylanilin *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260.
- $\gamma$ -Brom-dihydrocampholenacton, Bild. aus  $\beta$ -Campholensäure, Eig., Anal., Ueberf. in Campholenoxydsäure *F. Tiemann* 1 414.
- Brom-diphenylharnstoff, Bild. aus Diazophenylbromdiphenylharnstoff, Eig. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1405.
- Brom-essigsäure, Einw. von Diazobenzolchlorid *E. Wedekind* 3 2995.
- $\alpha$ -Brom-fettsäureamide, Verkett. mit Anilin *C. A. Bischoff* 2 2303.
- $\alpha$ -Brom-fettsäureester, Verkett. mit Anilin *C. A. Bischoff* 2 2303; mit *o*- u. *m*-Toluidin *ders.* 3 2464; mit *p*-Toluidin *ders.* 3 2469; mit *m*-Xylidien *ders.* 3 2476; mit *o*-, *m*- u. *p*-Chloranilin *ders.* 3 2760; mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitranilin *ders.* 2 2764; mit Nitro-2-*p*-toluidin, Nitro-5-*o*-toluidin, Nitro-3-*p*-toluidin *ders.* 3 2769; mit *o*- u. *p*-Aminophenol *ders.* 3 2926; mit Benzylamin *ders.* 3 3169; mit Methylanilin *ders.* 3 3174; mit Aethylanilin *ders.* 3 3178.
- Brom-guanin, Ueberf. in Amino-2-dioxy-6,8-purin *E. Fischer* 1 572.
- Brom-heptylen, Verh. gg. alkoh. KOH, Eig. *I. Welt* 2 1495.
- $\gamma$ -Brom-hexylamin (Methyl-2-amino-2-brom-4-pentan), Darst., Eig., Anal. d. Bromhydrats u. Pikrats, Ueberf. in  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dime-

- thyl- $\mu$ -phenyl-Pentoxazolin u. -Pentthiazolin, Einw. von  $CS_2$  *M. Kahan* 2 1318.
- $\gamma$ -Bromhexyl-benzamid, Bild., Eig., Umwandl. in  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -phenyl-pentoxazolin *M. Kahan* 2 1319.
- Brom-hexylen, Bild., Eig., Verb. gg. alkoh. KOH *I. Welt* 2 1494.
- Brom-Hydrat, Dissociat. in wss. Lsg. bei 0° *A. Jakowkin* 1 520.
- Bromkalium, Quantitative Bestimm. neben KCl u. KJ aus d. elektr. Leitfähigkeit d. wss. Lsgg. *H. Erdmann* 2 1178, 1182.
- Brom-maleinsäure, Darst. aus Dibrombernsteinsäure *P. Walden* 3 2886.
- Brommethyl-Pentaäthylphenyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 1714.
- Brom-morphenol-Methyläther, Bild., Eig., Anal., Verb. gg.  $CrO_3$ , Ueberf. in Morphenol *E. Vongerichten* 3 2440.
- Brom-naphtalin, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- Bromform, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Brom-peonol, Darst., Eig., Anal. *J. Brüll, P. Friedlaender* 1 301.
- o*-Brom-phenacetin, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Bromphenetidin u. *o*-Brom-*p*-aminophenol, Einw. v. Essigs.-anhydrid *O. Hodurek* 1 477.
- o*-Brom-*p*-phenetidin, Bild. aus *o*-Bromphenacetin, Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Ueberf. in *o*-Bromphenetol, Diacetylverb. *O. Hodurek* 1 478; Bild. aus *p*-Aethoxy-*o*-brom-phenylsuccinimid u. aus *p*-Nitro-*o*-brom-phenetol, Eig., Anal., kristallograph. Untersuch., Chlorhydrat u. physiolog. Wirk. dess., Einw. von Bernsteinsäure- u. Phtalsäure-Anhydrid *A. Piutti* 2 1172.
- o*-Brom-phenetol, Bild. aus *o*-Bromphenetidin, Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Bromphenol *O. Hodurek* 1 479.
- p*-Brom-phenetol, Ueberf. in Triphenetylstibin *C. Loeloff* 3 2841; Einw. auf Wismuth-Natrium *A. Gillmeister* 3 2850.
- o*-Brom-phenol, Bild. aus *o*-Bromphenetol, Eig., Anal. *O. Hodurek* 1 479.
- p*-Brom-phenol, Bild. aus beiden Modificat. d. *p*-Bromdiazamidobenzols *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1404.
- p*-Brom-phenylhydrazin, Bild. deb. Reduct. von *p*-Brom-*i*-diazobenzolkalium mit Na-amalgam, Verb. mit Aceton *E. Bamberger, N. Rongger* 1 216; Darst. aus *p*-Brom-*n*-diazobenzolkalium *A. Hantzsch* 1 341; Bild. aus *p*-Bromdiazobenzolsäure *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260; Einw. auf Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann* 3 2877.
- p*-Bromphenyl-nitramin s. *p*-Brom-diazobenzolsäure.
- p*-Bromphenyl-nitroso-hydroxylamin-Methyläther, Bild. *E. Bamberger, A. Stiegelmann* 1 373 Anm.
- p*-Brom-phenylsulfazid, Bild. aus *p*-Brombenzol-Diazophenylsulfon *A. Hantzsch, M. Singer* 1 314.
- $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2304; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *ders.* 3 2464, 2467, 2469, 2476; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Chloranilin *ders.* 3 2760, 2761, 2762; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitro-anilin *ders.* 3 2765, 2766, 2767; Verkett. mit Nitro-2-toluidin-1,4, Nitro-5-toluidin-1,2 u. Nitro-3-toluidin-1,4 *ders.* 3 2769, 2770, 2771; Einw. auf *o*- u. *p*-Amino-phenol *ders.* 3 2927, 2929; Verkett. mit Benzylamin, Methyl- u. Aethyl-Anilin *ders.* 3 3170, 3174, 3178.
- $\alpha$ -Brom-propionsäureamid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *C. A.*

- Bischoff* 2 2312; Verkett. mit *p*-Toluidin *ders.* 3 2473.
- $\alpha$ -Brom-propionsäureanilid, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2317.
- $\alpha$ -Brom-propionsäurebromid, Verkett. mit Methylanilin *C. A. Bischoff* 3 3177.
- $\alpha$ -Brompropionyl-äthylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3180.
- $\alpha$ -Brompropionyl-methylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3177.
- $\beta$ -Brom-propylamin, Darst. aus Allylsenföhl *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1125.
- $\gamma$ -Brompropyl-phtalimid, Einw. von *p*-Toluidin, Methyl-*p*-toluidin, *NaJ M. Fränkel* 3 2498, 2505.
- Bromopyrantin s. *p*-Aethoxy-*o*-brom-phenylsuccinimid.
- Brom-resacetophenon, Darst., Verh. gg. Alkalien u. Aldehyde *J. Bruell, P. Friedlaender* 1 298.
- Brom-tarkonin, Constitut. *L. Knorr* 1 922.
- o*-Brom-toluol, Ueberf. in Tri-*o*-tolyl-wismuth *A. Gillmeister* 3 2846.
- $\alpha$ -Brom-*i*-valeriansäureäthylester, Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2305; Verkett. mit *o*-, *m*- u. *p*-Toluidin, *m*-Xylidin *ders.* 3 2464, 2468, 2469, 2477; Verkett. mit Benzylamin, Methylanilin, Äthylanilin *ders.* 3 3171, 3174, 3179.
- $\alpha$ -Brom-*i*-valeriansäureanilid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin, alkoh. KOH *C. A. Bischoff* 2 2318.
- $\alpha$ -Brom-*i*-valeryl-äthylanilin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3180.
- Bromvinyliden-oxanilid, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH *H. v. Pechmann* 3 2793, 2879.
- Brom-*p*-xylol, Einw. auf Wismuth-Natrium *A. Gillmeister* 3 2847.
- Brom-xyloldiazoocyanide, Bild., Eig. *A. Hantsch, K. Dansiger* 3 2545.
- i*-Butan, Verh. gg. KMnO<sub>4</sub>-lg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1939.
- i*-Buttersäure, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Zur Umwandl. d. *n*- in *i*-Buttersäure, Nachweis von *i*- neben *n*-Buttersäure, Verss. zur Trenn. der Salze, Ester, Anilide. *R. Hutzler, V. Meyer* 3 2519; Bild. aus *n*-Buttersäure, vgl. auch *F. Erlenmeyer sen.* 3 2956.
- n*-Buttersäure, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. bei d. Zers. von Fibrin deh. Strop-tococcon *O. Emmerling* 2 1865; Zur Frage d. Umwandl. von *n*- in *i*-Buttersäure, Einw. von K-silicat auf Ca-butyratlg. *R. Hutzler, V. Meyer* 3 2519, 2527; Umwandl. in *i*-Buttersäure, vgl. auch *E. Erlenmeyer sen.* 3 2956.
- Buttersäure-äthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- i*-Buttersäure-*o*-Aminophenylester (*i*-Butyryl-*o*-Aminophenol), Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Doss) *C. A. Bischoff* 3 2928.
- Butyl-5-*o*-acettoluid, F., Nitrit. *A. Baur-Thurgau* 1 303.
- Butyl-acetylen, Bild., Eig. *I. Welt* 2 1494.
- Butylalkohol, Bild. aus Glycerin deh. d. *Bacillus butylicus* *O. Emmerling* 1 451.
- Butylalkohole, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Geschwindigk. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 3 2783.
- Butylalkoholische Gährung vgl. *O. Emmerling* 1 451.
- n*-Butylamin, Bild. aus  $\beta^3$ -Tetrahydrophthal-*n*-butylaminsäure bez. Sedanonsäureoxim, Anal. d. Ptsalzes *G. Ciamician, P. Silber* 1 504.

- Butylamine, Umsatz.-Geschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2778.
- p-i*-Butyl-benzoësäure (von W. Kelbe u. G. Pfeiffer) ist *p-tert*-Butyl-benzoësäure *M. Bialobrzewski* 2 1775.
- p-tert*-Butyl-benzoësäure, Bild., Eig., Anal., Ag-salz, Ident. mit d. *p-i*-Butyl-benzoësäure von Kelbe u. Pfeiffer, Oxydat. zu Terephthal-säure *M. Bialobrzewski* 2 1775.
- i*-Butyl-3-*i*-carbostyryl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Butyl-3-chlor-1-*i*-chinolin *J. N. Lehmkühl* 1 896.
- i*-Butyl-3-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *J. N. Lehmkühl* 1 897.
- i*-Butyl-3-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Uebf. in *i*-Butyl-3-*i*-chinolin *J. N. Lehmkühl* 1 896.
- Butyl-5-dinitro-*o*-toluidin, Darst., F., Acetylverb. u. Anal. ders. *A. Baur-Thurgau* 1 303.
- p-tert*-Butyl-dinitro-toluol, Bild., Eig., Anal. *M. Bialobrzewski* 2 1774.
- tert*-Butyl-diphenyl-pyrazol, Bild., Eig., Anal., Constitut. *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2273.
- Butylenglykole, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — *N. Menschutkin* 3 2790.
- tert-i*-Butylglyceryl-amin (Methylol-2-amino-2-propandiol-1,3), Bild., Eig., Anal., Salze, Tri- u. Tetra-Acetylverb., Einw. von salpetr. Säure *O. Piloty, O. Ruff* 2 2062.
- tert-i*-Butylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin (Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3), Bild., Eig., Anal., Einw. v. Benzolsulfchlorid, Oxalat, Pikrat, Nitroverb., Ueberf. in symm. Dioxyacetonoxim *O. Piloty, O. Ruff* 2 1658.
- tert-i*-Butylglyceryl-nitroso- $\beta$ -hydroxylamin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Säuren u. Na-amalgam, Pb-salz, Methylester *O. Piloty, O. Ruff* 2 1660.
- tert-i*-Butylglykol-amin (Methyl-2-amino-2-propandiol-1,3), Bild., Eig., Anal., Salze *O. Piloty, O. Ruff* 2 2067.
- tert-i*-Butylglykol- $\beta$ -hydroxylamin (Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3), Bild., Eig., Anal., Pikrat, Oxalat, Oxydat. zu Oxyaceton-oxim *O. Piloty, O. Ruff* 2 2058.
- Butyl-hexahydrophthalid, Bild. aus Sedanonsäure bez. *o*-Oxyamyl-hexahydrobenzoësäure, Eig. *G. Ciamician, P. Silber* 2 1425.
- N-i*-Butyl-indol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2820.
- N-i*-Butyl-indolcarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2820.
- Butyl-5-nitro-3-*o*-toluidin, Darst., Eig., Anal., Acetylprod., Reduct., Umwandl. in symm. *ps*-Butyl-nitro-toluol, Verh. gg.  $N_2O_3$  *A. Baur-Thurgau* 1 303.
- symm. Butyl-nitro-toluol, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Salpetersäure *A. Baur-Thurgau* 1 303.
- Butyl-5-phenyl-1-chlor-3-triazol-1,2,4, Bild., Eig., Anal., Reduct. *A. Cleve* 3 2434.
- $\alpha-i$ -Butyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro-(2,4)-phenylhydrazin (Dinitrohydrazo-*i*-butyl-benzol), Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2820.
- $\alpha-i$ -Butyl-Phenyl-Hydrazin, Bild., Eig., Einw. von Pikrylchlorid u. Dinitro-1,3-chlor-4-benzol *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2820.
- Butyl-5-phenyl-1-triazol-1,2,4, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Cleve* 3 2435.
- $\alpha-i$ -Butyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitro-(2,4,6)-phenylhydrazin (Trinitrohydrazo-*i*-butyl-benzol), Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2820.
- Butyl-phthalid, Bild. aus Sedanol-

- säure bez. *o*-Oxyamylbenzoesäure, Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 2 1430.
- n*-Butyl-theobromin, Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, H. Leins* 3 2585.
- i*-Butyl-*o*-toluidin, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2466.
- p*-*tert*-Butyl-toluol, Bild. aus Toluol u. *tert*- bez. *i*-Butylchlorid in Ggw. von sublimirt. FeCl<sub>3</sub>, Eig., Anal., Nitrit., Ueberf. in *p*-*tert*-Butyl-benzoesäure u. Terephtalsäure *M. Bialobrzski* 2 1773.
- Butyl-5-trinitro-*o*-Aethyltoluidin, Darst., Eig., Anal. *A. Baur-Thurgau* 1 304.
- Butyl-5-trinitro-*o*-toluidin, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Salpetersäure, Alkalien, Aethylderivat *A. Baur-Thurgau* 1 304.
- i*-Butyryl-*o*-Aminophenol s. *i*-Buttersäure-*o*-Aminophenylester.
- i*-Butyryl-formaldehyd (Methyl-3-butanonal-2), Bild., Eig., Anal., Osazon, Dioxim u. Anal. ders., Ueberf. in  $\alpha$ -Oxy-*i*-valeriansäure *M. Conrad, Ruppert* 1 861.
- O.
- Cadmium, Quantitat. Trenn. vom Cu dch. Acetylen *H. G. Söderbaum* 3 3015; Elektrolyt. Bestimm. *E. Rimbach* 3 3074 Anm.
- Cadmium-Baryum-Doppelchloride, Bild., Eig., Anal., Löslichk., Verh. gg. Wasser u. bei d. Diffusion *E. Rimbach* 3 3082.
- Cadmiumdoppelchloride, Darst., Eig., Löslichk. u. Zersetzlichk. in Wasser *E. Rimbach* 3 3073.
- Cadmiumsulfat, Hydrate d. —, Bild., Eig., Anal. *F. Mylius, R. Funk* 1 824.
- Caffeidin-carbonsäure, Darst., Eig., Anal., Einw. von POCl<sub>3</sub> *E. Fischer, O. Bromberg* 1 220.
- Caffein s. Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-purin.
- Calcium-butytrat, Verh. beim Erhitzen in wss. Lsg., Einw. von Ksilicat *R. Hutzler, V. Meyer* 3 2519, 2527.
- Calciumcarbid, Darst. von C<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>J<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>J<sub>2</sub> aus — *H. Bilts* 2 1202.
- Calciumsalze (Chlorat, Jodat, Nitrat), Löslichk. in W. von 180, spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius, F. Funk* 2 1718, 1720.
- Calycin, Vork. *O. Hesse* 2 1984.
- Campher s. Campher.
- Campher, Oxim, *i*-Aminocampher s. *F. Tiemann* 1 321; Dihydrocampholenverb.: Dihydrocampholenlacton, Oxydihydrocampholensäuren u. deren Lacton, Dioxy-, Nitro-, Amino-, Brom-Dihydrocampholenlacton, Campholenoxydsäure, Campholenlacton ders. 1 404; Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff, Gorbenko* 2 1216; Formeln d. — *L. Balbiano* 2 1904.
- Campherchinon, Uebf. in Campher-säureanhydrid dch. Einw. von Znstaub u. Eisessig *O. Aschan* 1 675; *O. Manasse* 1 661; Einw. von conc. Schwefelsäure u. von Br *O. Manasse, E. Samuel* 3 3157.
- Campher-Oxim, Umwandl. in *i*-Aminocampher *F. Tiemann* 1 321; Ueberf. in Dihydrocampholenlacton ders. 1 405.
- i*-Campherphoron, Darst. aus  $\beta$ -Campholensäure, Eig., Anal., physik. Constanten, Semicarbazon, Einw. von Hydroxylamin, Oxydat. zu 3-Dimethylhexanonsäure u. asymm. Dimethylglutarsäure, Verh. gegen alkal. Br-lsg. *F. Tiemann* 1 249; Constitut. d. Einw.-prod. von NH<sub>2</sub>.OH *C. Harries, F. Lehmann* 3 2727.
- i*-Campherphoron-Semicarbazon, Darst., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 250.
- Camphersäure, Oxydat.-Prodd. d. — *L. Balbiano* 1 289; Formeln d.

- , Oxydat. zur Säure  $C_8H_{12}O_6$  L. *Balbiano* 2 1904; Titrat. *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1958; Constitut. d. Ortho- u. Allo-Campher-äthylester-säure *R. Anschütz* 3 2654.
- Camphersäure-anhydrid, Bild. aus Campherchinon dch. O-haltigen Zn-staub u. Eisessig *O. Aschan* 1 657; *O. Manasse* 1 661.
- Campholen, Darst. aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Campholensäure, Eig., Anal., Vol.-Gew., Mol.-Refract., Constitut., Ueberf. in  $\beta$ -Dimethylävalinsäure, Verh. geg. Br u. HJ *F. Tiemann* 1 594.
- $\beta$ -Campholen-amid, Ueberf. in *i*-Aminocampher u. Darst. aus letzterem *F. Tiemann* 1 328.
- Campholen-Jodwasserstoff-additionsproduct, Bild., Eig., Rückverwandl. in Campholen *F. Tiemann* 1 599.
- Campholenlacton, Bild. aus Amino-dihydrocampholenlacton dch.  $N_2O_3$ , aus Campholenoxydsäure dch. Kochen mit Säuren u. bei d. Destillat., aus Nitrodihydrocampholenlacton dch.  $NaHCO_3$ . Ueberf. in Campholenoxydsäure dch. KOH, Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 413, 416.
- $\alpha$ -Campholen nitril, Ueberf. in *i*-Amino-campher u. Rückbild. aus letzterem *F. Tiemann* 1 328.
- $\beta$ -Campholennitril, Darst. aus Campheroxim, Eig., Anal., physik. Constanten. Ueberf. in  $\beta$ -Camphylamin,  $\beta$ -Campholensäureamid u.  $\beta$ -Campholensäure *F. Tiemann* 1 243; Ueberf. in *i*-Aminocampher u. Bild. aus letzterem *ders.* 1 328.
- Campholenoxydsäure, Bild. aus  $\gamma$ -Brom- u. aus Nitro-Dihydrocampholenlacton, Eig., Anal., Salze, Verh. geg.  $KMnO_4$  u. Br-wasser; Ueberf. in Campholenlacton *F. Tiemann* 1 415.
- $\beta$ -Campholen-Reihe, Verbb. d. —, Constitutionsformeln, opt. Verh. *F. Tiemann* 1 243, 261.
- $\alpha$ -Campholensäure, Ueberf. in Dihydrocampholenlacton, Einw. von Br *F. Tiemann* 1 405; Ueberf. in Campholen *ders.* 1 594.
- $\beta$ -Campholensäure, Darst., Eig., Anal., Äthylester, Oxydat., Uebf. in *i*-Campherphoron u. in Campholensäure, Abbau dch. Salpetersäure *F. Tiemann* 1 246; Ueberf. in Dihydrocampholenlacton; Bild. aus Oxydihydrocampholensäure bezw. deren Lacton, Einw. von Br *ders.* 1 405; Ueberf. in Campholen *ders.* 1 594.
- $\beta$ -Campholensäure-äthylester, Darst., Eig. *F. Tiemann* 1 247.
- $\beta$ -Campholensäure-amid, Darst., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 245.
- Campholensäure, Darst., Eig., Anal. d. Semicarbazons *F. Tiemann* 1 252.
- i*-Camphoronsäure, Bild. aus  $\beta$ -Campholensäure, Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 253.
- $\beta$ -Camphylamin, Darst., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 245.
- Caperatsäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 365.
- Caperidin, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 365.
- Caperin, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 365, 2 1986.
- Caprarsäure, Vork., Eig., Anal., Einw. von Essigsäureanhydrid *O. Hesse* 2 1987.
- i*-Caprolacton, Bild. aus  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure *F. Tiemann* 1 255.
- Capro- $\delta$ -lacton, Bild. aus  $\delta$ -*e*-Hexensäure, Eig. *Fr. Fichter, W. Langguth* 2 2052.
- Capro- $\delta$ -lacton- $\delta$ -carbonsäure, Bild., Eig. *Fr. Fichter, W. Langguth* 2 2051.
- Capronsäure, Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcon *O. Emmerling* 2 1865.
- Capronsäuren (Pentylcarbon-säuren), Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — *N. Menshutkin* 3 2788.

- Caprylalkohol, Geschwindigk. d. Esterificat. *N. Menschutkin* 3 2783.
- Carbaminsäureester, Alkylirte —, Darst. aus Säureamiden, Ueberf. in Amine *E. Jeffreys* 1 899.
- Carbaminthiolsäure-*m*-Nitrobenzylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m*-Nitrobenzylmercaptan *Ed. Lutter* 1 1067.
- Carbindogenide, Definit., Darst., Eig. *St. v. Kostanecki* 2 1184; *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2138.
- Carbodiphenylimid, Hydrochlorid d. —, Umwandl. in *N*-Phenyl-3-diphenylimino-4-phenylamino-2-dihydrochinazolin (Verb.  $C_{26}H_{20}N_4$ ) mittels  $AlCl_3$  *H. N. McCoy* 1 1091, 2 1682.
- Carbonyl-dimethylharnstoff s. Dimethyl-carbonyldiharnstoff.
- Carbopyrotritar Säure-äthylester, Bild. aus Bis-benzoyloxycrotonsäureäthylester, Verseif. *C. Paal, F. Haertel* 2 1995.
- Carminsäure, Oxydat. mit  $KSO_4$  in alkal. Lsg. *C. Liebermann, H. Voswinkel* 1 688; Constitut. *dies.* 2 1735; Constitut., Darst. krystallin. Carminsäure, Eig., Anal., Einw. v. Acetylchlorid, Anilin- u. Chinolin-Salz *W. v. Miller, Rhode* 2 1759; Bezieh. d. Anhydrodiindandions zur — *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2144.
- Carvenon, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 957.
- Carvon-Semioxamazon, Bild., Eig. *W. Kerp, K. Unger* 1 592.
- Carvotanacetone, Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* 1 438.
- d*-Carvoxim, Reduct. zu  $\alpha$ -u.  $\beta$ -*d*-Carvylamin *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2070.
- l*-Carvoxim, Reduct. zu  $\alpha$ -u.  $\beta$ -*l*-Carvylamin *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2073.
- $\alpha$ -*d*-Carvylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *H. Goldschmidt, A. Fischer* 2 2072.
- Casein, Verdauung dch. Trypsin, Bild. von Tyrosin u. Leucin *F. Röhmann* 2 1978; Jodderivate *A. Liebrecht* 2 1824.
- Caseine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Caseojodin, Darst., Eig., Anal., medicin. Untersuch. (Kocher) *A. Liebrecht* 2 1825.
- Cellulose, Darst. aus Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2574.
- Ceratophyllin, Vork., Bild. aus Atranorin, Ident. mit Betocrocinol-carbonsäure-methylester (Atronsäure, Physocianin) *O. Hesse* 2 1987.
- Cerotinsäure, Darst. aus chines. Wachs, Eig., Säurezahl, Formel *R. Henriques* 2 1417.
- Cerotinsäure-cerylester, Vork. im chines. Wachs, Eig., Verseif.-zahl, Formel *R. Henriques* 2 1415.
- Cerylacetat s. Essigsäure-cerylester.
- Cerylalkohol, Darst. aus chines. Wachs, Ueberf. in d. Acetat, Formel *R. Henriques* 2 1418.
- Cetrapinsäure, Vork., Eig., Anal., K-salz, Acetylverb., Bezieh. zu Vulpinsäure u. Pulvinsäure *O. Hesse* 1 361.
- Chinaldin, Condensat. mit Oxalester *W. Wislicenus* 2 1479.
- Chinaldin-oxalsäure, Bild., Eig., Anal., Na-salz *W. Wislicenus* 2 1479.
- Chinasäure, Vergrößer. d. opt. Dreh. dch. alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Walden* 3 2891, 2894.
- Chinindolin, Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylprod., Nitrit., Constitut. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 8020.
- i*-Chinolin, Einw. von  $S_2Cl_2$  *F. Edinger* 3 2420.
- $\alpha$ -Chinolone, Verh. d. *N*-u. *O*-Ester gg. Halogenalkyle *L. Knorr* 1 929.
- Chinon, Bild. bei d. Gährung von frischem Gras *O. Emmerling* 2 1870.
- Chinone, Condensat. mit Phenolen

- zu Oxyaldehydethern *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 2 1464, 3 2563.
- Chlor, Atomrefract. *I. Traube* 1 42; Einw. eines Gemisches von - u. Wasserdampf auf glühende Kohle *A. Naumann, F. Mulford* 1 347.
- Chlor-acetal, Einw. von Phenolen u. Naphtolen, AgCN, KCN, mol. Ag, Na-malonester u. Na- bez. Cu-acetessigester *J. Hesse* 2 1441; Einw. auf sec. Amine *R. Stoermer, F. Prall* 2 1505.
- Chlor-acetamid, Verkett. mit *p*-Toluidin *C. A. Bischoff* 3 2472.
- p*-Chlor-acetanilid, Bild. a. Acetanilid u. NCl<sub>3</sub> *W. Hentschel* 3 2645.
- $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureäthylester, Ueberf. in d. Oxim d.  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-anilides u. in Methylchlor-isoxazon *R. Schiff, G. Viciani* 1 1159; Einw. auf *o*-Amino-thiophenol *O. Unger, G. Graff* 3 2396.
- $\alpha$ -Chlor-acetessigsäureanilid, Oxim d. —, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylchlor-isoxazon *R. Schiff, G. Viciani* 1 1159.
- Chlor-aceton, Einw. auf *o*- u. *p*-Nitrophenolkalium *R. Stoermer, H. Brockerhof* 2 1631; Einw. auf Salicylaldehyd *R. Stoermer* 2 1711.
- $\omega$ -Chlor-acetophenon, Bild. aus Dichlorselenoacetophenon *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2827; Bild. aus Dichlortelluroacetophenon *E. Rust* 3 2833.
- Chlor-acetylchlorid, Einw. auf aromat. KW-stoffe in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> *F. Kunckell* 1 578; Einw. auf Phenol, Anisol u. Phenetol *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1714.
- $\omega$ -Chloracetyl- $\alpha$ -naphtol ( $\alpha$ -Naphtyl-chloracetat), Bild., Eig., Anal. *G. Ullmann* 2 1470.
- Chloral, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Chloral-Hydrat, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- m*-Chloranilin, Eig., Anal., Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2761; Geschw. d. Umsatz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2969.
- o*-Chloranilin, Eig., Anal., Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2760; Geschw. d. Umsatz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2969.
- p*-Chloranilin, Eig., Anal., Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2762; Geschw. d. Umsatz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2969.
- p*-Chloranilin-nitrat, Uebf. in *o*-Nitro-*p*-chlor-diazobenzolsäure *E. Bamberger, F. Stangelin* 2 1262.
- $\alpha$ -*m*-Chloranilino-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2762.
- $\alpha$ -*o*-Chloranilino-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2760.
- $\alpha$ -*p*-Chloranilino-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2762.
- m*-Chlor-anissäure, Bild., Eig., Methylester u. Anal. dess. *K. Auwers* 2 1478.
- Chlorbenzoësäuren, Dissociationsconstanten (Ostwald) *N. Menschutkin* 3 2970.
- m*-Chlorbenzol-azo-acetessigsäureäthylester, Bild., Eig., Existenz zweier Isomerer(?) Constat. *C. Kjellin* 2 1968.
- o*-Chlorbenzol-azo-acetessigsäureäthylester, Existenz zweier Isomerer, Eig., Anal., Constat. *C. Kjellin* 2 1966.
- p*-Chlorbenzol-azo-acetessigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal., Constat. *C. Kjellin* 2 1967.
- m*-Chlorbenzol-azo-phenetol, Darst., Eig., Anal., Pt-doppelsalz *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1629.
- p*-Chlorbenzol-azo-phenetol, Bild., Eig., Anal., Pt-doppelsalz *J. T. Hewitt, F. G. Pope, A. Philips* 2 1630.

- Chlor-benzoldiazocyanid, Addit.-product mit Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2555.
- Chlorbenzoldiazoimidäther-Benzolsulfinsäure, Bild., Eig. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2557.
- m*-Chlor-benzoldiazoniumchlorid, Neutrales —, Darst., Eig. *B. Hirsch* 1 1150.
- o*-Chlor-benzoldiazoniumchlorid, Neutrales —, Darst., Eig., Anal., Bild. eines Krystallwasser-haltigen Salzes u. Anal. dess. *B. Hirsch* 1 1150.
- p*-Chlor-benzoldiazoniumchlorid, Neutrales —, Darst. *B. Hirsch* 1 1151; Drittelsaures —, Darst., Eig., Anal. *ders.* 1 1152.
- p*-Chlorbenzol-Diazophenylsulfon, Darst. aus *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch, M. Singer* 1 314; Bild. aus Phenylsulfon-Hydrazochlorbenzocyanid *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2556.
- p*-Chlor-benzoldiazosulfonate, Darst., Eig., Anal. d. Anti-Kaliumsalzes *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 75.
- d*-Chlor-bernsteinsäure, Uebf. in *l*-Aminobernsteinsäure *P. Walden, O. Lutz* 3 2798; Opt. Verb. in Ggw. alkal. Uranylsalzsgg. *P. Walden* 3 2892, 2894; Umwandl. in *d*-Aepfelsäure mittels  $Ag_2CO_3$ , in Fumarsäure u. *l*-Aepfelsäure mittels KOH od.  $Ba(OH)_2$  *ders.* 3 3147.
- l*-Chlorbernsteinsäure, Einw. v.  $NH_3$  u. Triäthylamin, Uebf. in *d*-Aminobernsteinsäure *P. Walden, O. Lutz* 3 2795; Umwandl. in *d*-Aepfelsäure u. Fumarsäure mittels KOH od.  $Ba(OH)_2$  *P. Walden* 3 3149.
- Chlor-brom-2,4-benzoldiazoniumbromid, Bild. aus Dibrom-2,4-benzoldiazoniumchlorid, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2343.
- Chlor-brom-bernsteinsäure, Fumaröide, Bild. aus Chlorfumar-säure u. malenöider Chlorbrombernsteinsäure, Eig., Anal., Einw. von  $P_2O_5$ ; Uebf. in traubens. u. mesoweins. Ca, Diäthylester *P. Walden* 3 2884, 2887.
- Chlor-brom-bernsteinsäure, Malenöide, Bild. aus Chlormaleinsäure u. Maleinsäure-anhydrid, Umwandl. in Chlormaleinsäure, Chlorfumar-säure, fumaröide Chlorbrombernsteinsäure, Traubensäure u. Mesoweinsäure, Eig., Anal. d. Diäthylesters *P. Walden* 3 2885.
- Chlor-brom-bernsteinsäure-Anhydrid, Bild. aus Maleinsäure-anhydrid, Eig., Anal., Uebf. in malenöide Chlorbrombernsteinsäure *P. Walden* 3 2887.
- p*-Chlor-brom-diazoamidobenzol, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1409.
- Chlor-brom-2,4-*o*-toluoldiazoniumbromid, Bild. aus Dibrom-2,4-*o*-toluoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2344.
- Chlor-brom-2,6-*p*-toluoldiazoniumbromid, Bild. aus Dibrom-2,6-*p*-toluoldiazoniumchlorid, Eig. *A. Hantzsch* 2 2346.
- Chlor-caffein s. Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin.
- Chlor-cinnolin, Uebf. in Dihydrocinnolin *M. Busch, A. Rast* 1 523.
- Chlor-cumaron, Uebf. in Nitrochlor-cumaron *R. Stoermer, O. Richter* 2 2096.
- p*-Chlor-diazoamidobenzol, Norm. u. abnorm. Modificat., Bild., Eig., Anal., Mol.-Refract., Einw. von Phenylisocyanat *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1407.
- p*-Chlor-*i*-diazobenzolkalium, Reduct. zu *p*-Chlorphenylhydrazinoh. Na-amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218.
- p*-Chlor-*n*-diazobenzolkalium, Einw. von Na-amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 217.

- p*-Chlor-diazobenzolsäure (*p*-Chlorphenyl-nitroamin), Bild., Eig., Anal., Salze, Umlager. in *p*-Chlor-*o*-nitranilin *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1261.
- p*-Chlor-diazobenzolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*p*-Chlorphenyl-Nitramin), Eig., Anal., Umlager. in *p*-Chlor-*o*-nitro-methylanilin *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1261.
- p*-Chlor-diazobenzolsäure-*O*-Methylester, Bild., Eig. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1262.
- Chlor-1-dibrom-3,5-benzol, Bild. aus Chlor-dibrom-benzoldiazoniumbromid u. aus Dibrom-3,5-anilin, Eig., Anal. *A. Hantsch* 2 2350.
- Chlor-dibrom-benzoldiazoniumbromid, Bild. aus Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid, Uebf. in Chlor-1-dibrom-3,5-benzol *A. Hantsch* 2 2350.
- Chlor-dibrom-benzoldiazoniumchlorid, Bild. aus Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid, Eig., Anal., Uebf. in Chlor-dibrom-benzol *A. Hantsch* 2 2352.
- Chlor-dijod-jodosobenzoësäure, Bild., Eig., Anal. *H. Kretzer* 2 1946.
- Chlor-essigsäure, Einw. v. Diazobenzolchlorid *E. Wedekind* 3 2996.
- Chloressigsäure-*p*-chloracetylphenylester, Bild., Eig., Oxydat. zu *p*-Oxybenzoësäure *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1715.
- Chloressigsäure-phenylester, Bild. aus Phenol, Chloracetylchlorid u. AlCl<sub>3</sub>, Eig. *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1714.
- Chlor-fumarsäure, Uebf. in fumaröide Chlor-brom-bernsteinsäure u. Rückbild. aus letzt., Uebf. in Chlormaleinsäureanhydrid; opt. Inaktivität, Bild. aus malenöider Chlorbrombernsteinsäure *P. Walden* 3 2884.
- Chlor-heptanaphten, Darst., Eig., Einw. von conc. HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1218.
- Chlor-hexamethylen (Chlor-cyclo-hexan), Verh. beim Erhitzen mit HJ+P auf 250-270°, Uebf. in Methyl-pentamethylen *W. Markownikoff* 2 1226.
- p*-Chlor-hexylamin (Methyl-2-amino-2-chlor-4-pentan), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats u. Pikrats *M. Kahan* 2 1319.
- Chlor-Hydrat, Dissociat. in wss. Lsg. bei 0° *A. Jakobkin* 1 518.
- Chlorkalium, Quantitat. Bestimm. neben KBr u. KJ aus d. elektr. Leitfähigkeit. d. wss. Lsgg. *H. Erdmann* 2 1178.
- Chlor-maleinsäure, Bild. aus fumaröider Chlor-brom-bernsteinsäure *P. Walden* 3 2884.
- Chlormaleinsäure-anhydrid, Darst. aus Chlorfumarsäure, opt. Inact. *P. Walden* 3 2886.
- Chlormalonsäure-diäthylester, Einw. von *p*- u. *o*-Tolylhydrazin *Th. Asher* 1 1020, 1023.
- p*-Chlormethyl-Anisyl-Keton, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Anisäure *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1715.
- Chlormethyl-*p*-Bromanisyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1716.
- Chlormethyl-*ps*-Cumyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 1713.
- Chlormethyl-Pentaäthylphenyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 579.
- Chlormethyl-Pentamethylphenyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 1713.
- Chlormethyl-*p*-Tolyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 578.
- Chlormethyl-*m*-Xylol-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 579.
- Chlormethyl-*o*-Xylol-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 2 1713.
- Chlormethyl-*p*-Xylol-Keton, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 579.

- Chlor-1-naphtol-2, Bild. aus d. Methyläther, Ident. mit d. beim Chlorirend- $\beta$ -Naphtolsentsteh. Prod., Phosphorylir. *W. Autenrieth* 2 2379.
- Chlor-1-naphtol-2-Methyläther, Bild. aus  $\beta$ -Naphtol-Methyläther, Verseif. *W. Autenrieth* 2 2379.
- Chlor- $\delta$ nanthylen, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. alkoh. KOH *I. Welt* 2 1496.
- Chloroform, Absorpt. elektr. Schwingung, *P. Drude* 1 944.
- p*-Chlor-phenol, Phosphorylir. *W. Autenrieth* 2 2375,
- p*-Chlor-phenylhydrazin, Darst. aus *p*-Chlor-*i*-diazobenzolkalium dch. Na-amalgam, F, Verh. mit Aceton *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218; Darst. aus Benzoyl-*o*-chlorphenylhydrazin *A. Hantsch, M. Singer* 1 320.
- Chlor-Phenylnaphtophenazoniumchlorid, Bild. aus Rosindon, Eig., Anal., Salze, Constitut., Uebf. in Rosinduline *O. Fischer, E. Hepp* 2 1827.
- p*-Chlorphenyl-nitramin s. *p*-Chlor-diazobenzolsäure.
- Chlor-Phenylphenazoniumchlorid, Bild. aus Aposafuranon, Eig., Anal., Uebf. in Phenylaposafranin *O. Fischer, E. Hepp* 2 1830.
- Chlor-4-phtalazin, Uebf. in Phtalazin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3024.
- Chlor-3-salicylsäurechlorid, Bild. *F. R. Anschütz* 1 222.
- Chlorstickstoff, Bild., Verh. in wss., Bzl., CS<sub>2</sub>-, CHCl<sub>3</sub>-, äther. u. CCl<sub>4</sub>-Lsg. *W. Hentschel* 2 1434; Anal., App. hierzu, Formel *ders.* 2 1792; Darst., Einw. auf Anilin, Methyl- u. Dimethyl-Anilin, Acetanilid *ders.* 3 2642, 2643.
- Chlor-3-trijod-2,4,6-benzoë-säure-1, Bild. aus Amido-3-trijod-2,4,6-benzoë-säure, Eig., Anal., Verh. bei d. Esterificir. u. Oxydat., Uebf. in d. Jodososäure u. d. Jodidchloride *H. Kretzer* 2 1945.
- Chlor-3-trijod-2,4,6-benzoë-säure-dichlorid, Bild., Eig., Anal. *H. Kretzer* 2 1947.
- Chlor-3-trijod-2,4,6-benzoë-säure-tetrachlorid, Bild., Eig., Anal. *H. Kretzer* 2 1948.
- Chlorxanthin s. Dioxy-2,6-chlor-8-purin.
- Chlorzink-Eisessiglösung, Anwend. als Condensationsmittel *R. Stoermer* 2 1701.
- Chromophore, Zur Theorie d. — *R. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2947.
- Chromsäure, Verh. gg. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1915.
- Chromtetroxyd-Ammoniak, Bild., Eig., Anal. *O. F. Wiede* 2 2178.
- Chrysocetrarsäure, Vork., Formel, Eig., Anal., Salze, Ident. m. Zopf's Pnastriinsäure *O. Hesse* 1 361.
- Chrysoidin, Uebf. in Triazin-derivate dch. Condensat. mit Benzaldehyd u. Nitrobenzaldehyden *E. Noetting, F. Wegelin* 3 2595.
- Chrysoidin-(*o,m,p*)-sulfosäuren, Condensat. mit Benzaldehyd *E. Noetting, F. Wegelin* 3 2559.
- Chrysophansäure, Vork., Formel *O. Hesse* 1 365.
- Chrysophansäure von Rochleder u. Heldt s. Physcion.
- Cincholoiponsäure, Bild. aus Merochinen, Constitut., Bezieh. zum Merochinen u. zur Loiponsäure, Umlager. *W. Koenigs* 2 1326.
- Cincholoiponsäure, Umgelagerte —, Darst., Eig., Chlorhydrat, Nitrosamin *W. Koenigs* 2 1333.
- Cinchomeronsäure, Darst. aus Chinin bez. Apochinin, Reduct. *W. Koenigs* 2 1328.
- Cinnamylen s. Cinnamyliden.
- Cinnameryl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Uebf. in  $\beta$ -Phenyläthyl-1-phtalazin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3036.

- Cinnamyliden-diacetoxy-3,4-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *F. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2951.
- Cinnamyliden-diäthoxy-3,4-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *F. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2952.
- Cinnamyliden-dioxy-3,4-cumaranon, Bild., Eig., Anal. *F. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2951.
- Cinnamyliden-indandion, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, L. Laczowski* 2 2142.
- Cinnamyliden- $\beta$ -naphtenylhydrazidin, Bild., Eig., Anal., Pikrat *A. Pinner, A. Salomon* 2 1880.
- Cinnolin, Darst., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders. *M. Busch, A. Rast* 1 524.
- Citral-Semioxamazon, Bild., Eig. *W. Kerp, K. Unger* 1 790.
- Citronellal, Umwandl. in *i*-Pulegol *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 27.
- d*-Citronellal, Formel, Reduct. zu *d*-Citronellol, Oxydat. zu *d*-Citronellsäure und *d*- $\beta$ -Methyladipinsäure, Semicarbazon *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 33.
- l*-Citronellal, Darst. dch. Oxydat. von *l*-Citronellol *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 36.
- d*-Citronellol, Oxydation zu *d*-Citronellal u. *d*-Citronellsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 34.
- l*-Citronellol (Rhodinol), Oxydation zu *l*-Citronellal u. *l*-Citronellsäure *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 35.
- d*-Citronellsäure, Darst. aus *d*-Citronellol, Constanten, Formel *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 35.
- l*-Citronellsäure, Darst. dch. Oxydat. von *l*-Citronellol od. *l*-Citronellal, Constanten, Anal. d. Agsalzes *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 36.
- Cladoninsäure, Ident. mit Usninsäure *O. Hesse* 1 358.
- Cobalthydroxyd, Einw. von  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Cobalthydroxydul, Einw. von  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Cocain, Constitut. *R. Willstätter* 3 2695.
- $\alpha$ -Cocain, Constitut. *R. Willstätter* 3 2695.
- $\alpha$ -Coccinsäure s. Kresol-1,3-dicarbonensäure-4,6.
- $\beta$ -Coccinsäure s. Kresol-1,3-dicarbonensäure-5,6.
- Cochenillediäthylestersäure s. Kresol-1,5-tricarbon-2,3,4-diäthylestersäure.
- Cochenillefarbstoff vgl. Carminsäure.
- Cochenillesäure s. *m*-Kresol-1,5-tricarbonensäure-2,3,4.
- Codein, Constitut. *M. Freund* 2 1857.
- Codein-Methyljodid, Darst. aus Morphinmethylhydroxyd, Uebf. in Methylmorphimethin *E. Vongerichten* 1 355.
- Coerulignon, Darst. von reinem —, Constitut., Eig., Einw. aromat. Aminoverbb. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 234.
- Coerulignonfarbstoffe, Darst. aus Coerulignon u. aromat. Aminoverbb., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 234; Färb. Eig., Vergl. mit blauen Farbstoffen aus Anhydrobisdiketohydrinden *C. Liebermann* 3 3137.
- Coffein s. Caffein.
- Collagene, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Collidin ( $\alpha$ ?), Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcen, Eig., Anal. d. Pikrats u. Pt-salzes *O. Emmerling* 2 1867.
- Compensations-Methode, Neue — zur Gas-Abmessung, Modificat. d. Verf. von Pettersson *O. Bleier* 3 2753, 2755.
- inact. Coniin, Racem. Verb. *A. Ladenburg* 1 485.
- Constitutionsbestimmung, Physikal. Beitrag zur — *P. Drude* 1 940.

- Contraction, Gesetz der — beim Lösen von Zucker in Wasser *A. Wohl* 1 455.
- Cracking-Process, Untersuch. d. Zersetzungsöle vom sog. — *C. Engler, H. Grüning* 3 2915.
- Cumaranon (u. — -Derivate) s. a. Ketocumaran (u. — -Derivate).
- Cumarilsäure, Bild. aus  $\alpha$ -Acetylcumaron *R. Stoermer* 2 1711.
- Cumarino, Basische —, Darst. aus Amino-phenolen *H. v. Pechmann* 1 277.
- Cumaron, Bild. aus Phenoxyl-acetaldehyd, Eig., Anal., Pikrat *R. Stoermer, Gieseke* 2 1708; Einw. von conc. Salpetersäure *R. Stoermer, O. Richter* 2 2094.
- ps*-Cumenoxy-acetal, Bild., Eig., Ueberf. in Trimethyl-cumaron *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1710.
- ps*-Cumenoxy-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Oxim *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1710.
- Cumenyl-amidin, Bild. des Chlorhydrates, Eig., Anal., Uebf. in Oxypyrimidine, Di-*p-i*-propylphenyl-oxkyanidin u. Methyl-di-*p-i*-propylphenyl-kyanidin, Pt-salz, Pikrat, Anal. ders. *Ph. Flatow* 2 2007.
- Cumenyl-hydrazidin, Bild., Uebf. in *p-i*-Propylphenyl-tetrazol *J. Colman* 2 2010.
- Cumenyl-imidoäthyläther, Bild., Eig., Anal., Uebf. in salzs. Cumenyl-amidin *Ph. Flatow* 2 2006; Einwirkg. von Hydrazin *J. Colman* 2 2010.
- Cumenyl-imidopropyläther, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2007.
- Cumidin, Geschw. d. Umsetz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2973.
- Cuminamid, Bild. aus salzs. Cumenyl-imidoäther *Ph. Flatow* 2 2006.
- Cuminonitril, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Cumenyl-imidoäther *Ph. Flatow* 2 2006.
- Cumol s. *i*-Propylbenzol.
- ps*-Cumol, Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thrans *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2868; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grüning* 3 2917.
- ps*-Cumol-diazonium-Silbercyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Dansiger* 3 2546.
- ps*-Cumol-*syn*-(?)-diazocyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Dansiger* 3 2544.
- Cuprisalze, Einw. von Acetylen auf — *H. G. Söderbaum* 1 760.
- Curcumin, Darst. von reinem —, Anal., Eig., Diacetylprod., Dimethylverb., Verh. gg. Hydroxylamin u. Phenylhydrazin *G. Ciamician, P. Silber* 1 192.
- Cuskhygrin (Kuskhygrin), Uebf. in ein Hydrat *C. Liebermann, F. Giesel* 1 1114.
- Cuskhygrin-Hydrat, Bild., Eig., Anal. *C. Liebermann, F. Giesel* 1 1114.
- $\omega$ -Cyan-acetophenon, Darst. aus  $\omega$ -Bromacetophenon, Reduct. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1127.
- p*-Cyan-*o*-amino-phenol, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Nitrosobenzol *K. Auwers, H. Roelrig* 1 997.
- o*-Cyan-benzaldehyd, Verss. zur Darst., Isolir. d. Oxims *Th. Posner* 2 1695.
- syn-o*-Cyan-benzaldoxim, Bild., Eig., Anal., Einw. von Kali, Ueberf. in *o*-Phtalonitril, Phtalimid u. *o*-Cyanbenzamid *Th. Posner* 2 1695.
- o*-Cyan-benzamid (*o*-Phtalonitrilamid), Bild., Eig., Anal., Uebf. in Phtalimid *Th. Posner* 2 1699.
- o*-Cyan-benzylecyanid, Einw. von *i*-Buttersäure- u. Valeriansäure-Anhydrid *J. N. Lehmkuhl* 1 889, 896.
- Cyan-4-*i*-butyl-3-*i*-carbostyryl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Butyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehmkuhl* 1 895.

- Cyan-diphenyl-tetrazoliumchlorid, Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 3 2995.
- Cyan-essigsäureäthylester, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 968; Ueberf. in Formazyloyanid *E. Wedekind* 3 2995.
- p*-Cyan-guajacol, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe* 3 2449.
- Cyan-hydrazin, Ueberf. in Dinitrazol *E. L. Rinman* 2 1194.
- Cyanide, Bild. aus Nitriten *W. Kerp* 1 610.
- $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -methoxy-valeriansäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *J. D. Granger* 1 1058.
- p*-Cyan-*o*-nitro-phenol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *K. Auwers, H. Roehrig* 1 997.
- $\alpha$ -Cyan- $\delta$ -phenoxy-valeriansäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\delta$ -Phenoxy-valeronitril, Aethyl-ester *J. D. Granger* 1 1056.
- Cyan-phenylhydrazin, Constitut., Bild. aus Dicyanphenylhydrazin *E. L. Rinman* 2 1193.
- Cyan-4-*i*-propyl-3-*i*-carbostyryl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-2-cyan-4-*i*-propyl-3-*i*-carbostyryl u. *i*-Propyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehnkuhl* 1 890.
- i*-Cyansäure-äthylester, Bild. bei Einw. von Diazomethan auf Aethylnitroharnstoff *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 658.
- i*-Cyansäure-methylester, Bild. bei Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff, Verh. gg. Phenylhydrazin, Anilin, *p*-Bromanilin,  $\text{NH}_3$  u. Wasser *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 648.
- Cyanursäure, Bild. d. Mono-, Di- u. Tri-Methylesters *E. Fischer, F. Frank* 3 2614.
- Cyanwasserstoff, Vers. z. Ueberf. in Xanthin u. Methylxanthin nach *Gautier E. Fischer* 3 3131.
- Cyklische Verbindungen, Einw. von HJ auf — bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1214.
- Cymol, Einw. von conc. HJ bei 170° *W. Markownikoff* 2 1215.

## D.

- Dampfdichte, Vers. z. Bestimm. d. — bei extremen Hitzegraden *V. Meyer, M. v. Recklinghausen* 2 1926.
- Dampfdichtebestimmung (nach Victor Meyer), App. zur — *O. Bleier* 3 3126.
- Decipium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- i*-Dehydracetsäure, Mögl. Bild. bei d. Einw. von KOH auf  $\beta$ -Methyl-benzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester *O. Unger, G. Graff* 3 2398.
- i*-Dehydracetsäure-äthylester, Bild. bei d. Condensat. von Aceton mit Acetessigsäureäthylester mittels HCl. *F. Kp. H. Pauly* 1 483.
- Desoxybenzoin, Bild. aus Benzoin, Spalt. in CO u. Diphenylmethan *C. Engler, J. Grimm* 3 2923.
- Diacetamino-1,4-chinon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diamino-1,4-chinon *F. Kehrman, G. Betsch* 2 2099.
- Diacetamino-2,4-dimethylanilin, Einw. von Essigsäureanhydrid *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3115.
- Diacetamino-1,4-hydrochinon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Tetracetyl-diamino-1,4-hydrochinon *F. Kehrman, G. Betsch* 2 2101.
- Diacet-bernsteinsäureäthylester, Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-verb. *C. Paal, F. Härtel* 2 1992; Auftreten in 5 Isomeren, Constitut., Eig. ders. u. Umwandel. in einander *L. Knorr* 3 2387.
- Diaceto- s. a. Diacetyl-.
- Diaceto-dihydrolutidin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Diacetyl-lutidin *M. Scholtz* 2 2297.

- Diaceto-lutidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von Phenylhydrazin *M. Scholtz* 2 2297.
- Diaceto-mesitylen, Darst. aus Aceto-mesitylen *V. Meyer, W. Molz* 2 1272; Bild. aus Propionylmesitylen *H. Weil* 2 1236.
- Diacetonalkamin ( $\gamma$ -Oxy-hexylamin), Darst., Ueberf. in  $\gamma$ -Chlor- $\gamma$ -Brom-Hexylamin, Einw. von Phenyl- u. Aethyl-Senföl *M. Kahan* 2 1318.
- Diacetyl- s. a. Diaceto-.
- Diacetyl, Condensat. mit Thiophen *A. Nahke* 2 2040.
- Diacetyl-*o*-brom-*p*-phenetidin, Bild., Eig., Anal. *O. Hodurek* 1 480.
- Diacetyl-*i*-butylglycerinanhidrid, Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 2 2066.
- Diacetyl-curcumin, Darst., Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 1 193.
- Diacetyl-dihydrazidine, Zur Bild. d. — *A. Finner* 2 1876.
- Diacetyl-fumarsäureäthylester, Darst., Einw. von Mineralsäuren, Alkalien, Phenylhydrazin *C. Paal, F. Haertel* 2 1993.
- Diacetyl-guajakharzsäure, Darst., Anal., Constitut. *J. Herzog, F. Schiff* 1 379.
- Diacetyl-oxy-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Diacetamino-1,4-quinon *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2099.
- Diacetyl-*p*-phenylendiamin, Nitrir. *C. Bülow, E. Mann* 1 980.
- Diacetresacetophenon, Darst., Eig., Anal., Einw. von Br *J. Bruell, P. Friedlaender* 1 298.
- Diäthanolamin s. Diäthylamin.
- Diäthoxy-2,6-chlor-8-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Xanthin u. Chlorxanthin *E. Fischer* 2 2234.
- Diäthoxy-hydroxycaffein, Constitut. *E. Fischer* 1 552.
- Diäthoxy-malonsäureäthylester, Bild. aus Dibrommalonester, Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 490.
- Diäthylacetal, Darst., Eig. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3053.
- Diäthyl-alloxan, Bild. aus Diäthylmalonylharnstoff *K. Sembritzki* 2 1820.
- Diäthylamino-acetal, Darst., Eig., Anal., Addit. von  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , Ueberf. in Diäthylaminoacetaldehyd *R. Stoermer, F. Prall* 2 1505.
- Diäthylamino-acetaldehyd, Bild., Salze u. Anal. ders. *R. Stoermer, F. Prall* 2 1506.
- Diäthylamino-acetal-Jodäthylat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumhydroxyd *R. Stoermer, F. Prall* 2 1506.
- Diäthylamino-acetal-Jodmethylethylat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-äthyl-amino-Acetal *R. Stoermer, F. Prall* 2 1506.
- Diäthylamino-äthylendicarbonsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2025.
- Diäthyl-anilin, Dynam. Unters. d. Condensat. mit Diazobenzolsulfosäure *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2085; Bild. aus salzs. Anilin u. Ameisensäure-bez. Essigsäure-Aethyl-ester *St. v. Niementowski* 3 3072.
- Diäthyl-diphenyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Br *D. Vortlaender* 2 2262.
- Diäthyl-disulfon-dijod-methan, Bild. aus Diäthyl-disulfonmethan, Eig., Anal., Ueberf. in Dicarbin-tetracarbonsäureäthylester *C. A. Bischoff* 1 488.
- Diäthyl-disulfonmethan, Verh. bei Verkettungsreakk., Einw. von J auf d. K-salz *C. A. Bischoff* 1 488.
- Diäthyl-1,3-harnsäure, Bild., Eig., Anal. *K. Sembritzki* 2 1823.
- Diäthyl-1,3-*ps*-harnsäure, Bild., Eig., Anal., K-salz, Ueberf. in Di-

- äthyl-1,3-harnsäure *K. Sembriski* 2 1823.
- $\alpha$ -Diäthyl-hydroxylamin, Einw. von HCl *Lossen, C. Kjellin* 2 1893.
- $\alpha\alpha$ -Diäthyl-ketohexamethylen-Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- Diäthylketon, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Verb. gg. Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2261.
- $\alpha\alpha$ -Diäthyl-ketopentamethylen-Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- Diäthyl-phenyl-hydroresorcyssäure-Methylester, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer* 2 2265.
- Diäthylphosphinsäure-äthylester, Bild. aus d. Prod. d. Einw. von O auf Triäthylphosphinoxid *C. Engler, W. Wild* 2 1676.
- Diäthyl-1,3-uramil s. Amino-Malonyldiäthylharnstoff.
- Diäthyl-violursäure s. *i*-Nitroso-Malonyldiäthylharnstoff.
- Diamid s. Hydrazin.
- Diamine, Aliphatische, Thionylderivate *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1009.
- Diamine, Aromatische, Einw. von Oxalsäure-diäthylester *Rich. Meyer* 1 768; *Rich. Meyer, Will. Müller* 1 770; 775; Condensat. mit Säureamiden u. Estern *St. v. Niementowski* 3 3062, 3071.
- p*-Diamine, Condensat. mit Furfur *R. Ehrhardt* 2 2012.
- o*-Diamino-acetophenonpinakon, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1131.
- m,m*-Diamino-azobenzol s. *m*-Azobenzol.
- m,m*-Diamino-azoxybenzol s. *m*-Azoxyanilin.
- Diamino-1,4-chinon, Bild., Eig., Anal., Unterscheid. von Amino-oxychinonimid, Ueberf. in Diamino-1,4-hydrochinon *F. Kehlmann, G. Betsch* 2 2100.
- Diamino-2,6-chinon, Bild. aus Tetramino-1,2,4,6-benzol *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 542.
- Diamino-chinonimid, Bild. aus Tetramino-1,2,4,6-benzol, HCl-salz u. Anal. dess. *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 542.
- p*-Diamino-dibenzhydrysulfid ( $\alpha,\alpha$ -Diphenyl-di-*p*-aminobenzylsulfid), Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates, Umwandl. in *p*-Aminobenzhydrol *H. Kippenberg* 1 1139.
- p,p*-Diamino-dibenzyl-*o,o*-disulfosäure, Bild., Eig., Anal. *C. Ries, C. Simon* 3 2620.
- Diamino-2,4-dimethylanilin, Eig., Anal. von Salzen, Ueberf. in Hexamethyltriamino-1,2,4-benzol *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3116.
- Diamino-1,2-dinitro-4,6-benzol, Bild. aus Pikrylchlorid, Eig., Anal., Acetylverb. u. Ueberf. ders. in eine Anhydrobase, Umwandl. in Dinitro-benzolazimid *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 542.
- Diamino-1,3-dinitro-4,6-benzol (Dinitro-*m*-phenylendiamin), Bild. aus Dinitro-4,6-dichlor-1,3-benzol, Eig., Reduct. zu Tetramino-1,2,4,5-benzol *R. Nietzki, A. Schedler* 2 1667.
- Diamino-4-4'-dioxy-1,1'- $\beta$ -dinaphtyl, Bild., Eig. u. Anal. d. Chlorhydrats u. Sn-doppelsalzes, Oxydat. *O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2662.
- Diamino-1,5-diphenylamino-2,4-benzol (Diphenyl-tetraamino-benzol), Bild., Eig., Anal., Oxydat., Destillat. üb.  $PbO_2$ , Erhitz. d. Chlorhydrats *R. Nietzki, A. Schedler* 2 1668.
- o*-Diamino-diphenyldisulfid, Bild. aus  $\beta$ -Methyl-benzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester, Eig. *O. Unger, G. Graff* 3 2397.
- m,m*-Diamino-hydrazobenzol s. Hydrazobenzol.
- Diamino-1,4-hydrochinon, Bild.,

- Fig., Chlorhydrat, Acetylverb. *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2101.
- Diamino-7,8-naphtol-2, Bild., Fig., Anal. d. Chlorhydrats, Triacetylverb. *R. Nietski, Th. Knapp* 1 1124.
- Diamino-2,6-oxy-8-purin, Bild., Fig., Anal., Salze *E. Fischer, L. Ach* 2 2217.
- o-p*-Diamino-phenoxylessigsäure-Anhydrid, Bild., Fig., Anal. *C. C. Howard* 2 2106.
- Diamino-2,2'-phenyläther, Bild., Fig., Anal., Chlorhydrat u. Anal. dess., Diazotir. u. Tetrazofarbstoffe *C. Haessermann, Eug. Bauer* 1 738.
- $\alpha, \alpha'$ -Di-aminophenyl-pyridin, Bild., Fig., Anal., Salze, Oxydat. zu Dipicolinsäure *C. Paal, C. Demeler* 2 1501.
- Diamino-4,6-resorcin-1,3, Bild. d. Chlorhydrats aus Dioxychinondioxim, Ueberf. in Aminooxychinonimid *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2102.
- p*-Diamino-triphenylmethan, asymm. Dimethylderivat s. *H. Kippenberg* 1 1140.
- Diamylamino-dichlor-chinon, Bild., Fig., Anal. *Loring Jackson, H. Torrey* 1 531.
- Diamyl-4-phenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Fig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 848.
- Dianilino-dimethoxy-diphenylchinon s. Lignonblau *C. Liebermann, J. Flatau* 1 239.
- Dianisidin, Condensat. mit Furfurol *R. Ehrhardt* 2 2015.
- p*-Dianisyl, Bild. bei d. Einw. von Wismuth-Natrium auf *p*-Bromanisol, Fig., Anal., Ueberf. in *p*-Diphenol *A. Gillmeister* 3 2849.
- Diastase, Unsicherheit d. Guajakrk. auf wirksame — *B. Pawlewski* 2 1313; Chem. Beschaffenheit d. —, Darst., Fig. *A. Wróblewski* 2 2289.
- Diazimidobenzol, Constitut. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2851.
- Diazoäther, Einw. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312.
- Diazoamidobenzol, Einw. von Hg-Cl<sub>2</sub> *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1414; Verb. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2558.
- Diazoamido-benzol-toluol, Fig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1409.
- Diazoamidoverbindungen, Abnorme Modificat., Constit. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1394; Reinigung *Schraube* 2 1399; Bezeichn. als Azamide *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2283 Anm.
- Diazoamidoverbindungen, Aliph., Derivate von — *J. Thiele, W. Osborne* 3 2868.
- o*-Diazobenzoësäure, Condensat.-Prod. mit Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 316; Constitut. d. Säure u. d. Benzolsulfinsäure-additionsprod. von *Hantzsch* u. *Singer*, Einw. von *p*-Toluol- u. *p*-Brombenzol-Sulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2553, 2558.
- o*-Diazobenzoë-*p*-Brombenzolsulfinsäure, Bild., Fig. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2559.
- p*-Diazobenzoësäure-Phenylsulfon, Darst., Fig., Anal., Verb. gg. Alkalien *A. Hantzsch, M. Singer* 1 315.
- o*-Diazobenzoë-*p*-Toluolsulfinsäure, Bild., Fig., Anal., Spalt. dch. Alkali *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2558.
- i*-Diazobenzol, Zur Synthese aus Nitrosobenzol u. Hydroxylamin *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2279.
- Diazobenzolchlorid s. Benzoldiazoniumchlorid.
- i*-Diazobenzolkalium, Einw. von Na-amalgam *E. Bamberger, N. Ronyger* 1 215; vergl. auch *A. Hantzsch* 1 340.
- n*-Diazobenzolkalium, Einw. von Na-amalgam *E. Bamberger, N. Ronyger*

- ger 1 215; vgl. auch *A. Hantzsch* 1 340.
- Diazobenzol-methylester, Bild. dch. Einwirk. von Na-methylat auf Nitrosoacetanilid *E. Bamberger* 1 371.
- Diazobenzolnitrat, Bild. aus Hg ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> u.  $N_2O_3$ , sowie aus Nitrosobenzol u. NO, Identificir. dch. Eig. u. Ueberf. in Phenyl-azo- $\beta$ -naphthol *E. Bamberger* 1 509.
- Diazobenzolsäure (Phenyl-nitramin), Ueberf. in  $\beta$ -Diazobenzolsäure-methylester dch. Diazomethan *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 647; Verh. gg.  $N_2O_3$ , bei d. Reduct., Einw. von wss.-alkoh. KOH *E. Bamberger* 2 1248.
- Diazobenzolsäure-N-methylester (Methyl-Phenyl-Nitramin), Verh. gg.  $N_2O_3$ , Einw. von wss.-alkoh. KOH *E. Bamberger* 2 1250.
- Diazobenzolsäure-O-methylester, Verh. gg.  $N_2O_3$ , Verseif. zu Diazobenzolsäure, Ueberf. in Phenyl-azo- $\beta$ -naphthol *E. Bamberger* 2 1249; Bild. aus Phenylnitramin u. Diazomethan *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 647.
- Diazobenzolsulfonsäures Kalium (Stabiles —, *K. Fischersches Salz*), Bild. aus Nitrosoacetanilid u. K-sulfit, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 371; Einw. von K-sulfit, Ueberf. in phenylhydrazindisulfons. K u. Rückbild. aus diesem *E. Bamberger, A. Meyenberg* 1 376.
- Diazocyanide, Addit. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312; vgl. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2548; Verh. bei d. Reduct. dch. Zn-staub in Eg.-lsg. *A. Hantzsch* 1 342; Eig., Constitut. d. *i-* u. *n-* — *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2531; Einfluss d. Constitut. auf d. Configurat. *dies.* 3 2534; Zur Constitut. vgl. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2551.
- Diazocyanide, Alkylirte —, Bild., Fig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2536, 2544.
- Diazoessigsäure-äthylester, Verh. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2558.
- Diazogruppen, Wander. von — *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1412.
- Diazoguanidin-cyanid, Bild., Eig., Uebf. in Formamid-diazoamido-formamidin u. Ameisensäure-äthylester-diazoamido-formamidin *J. Thiele, W. Osborne* 3 2867.
- Diazoguanidin-nitrat, Ueberf. in Diazoguanidincyanid *J. Thiele, W. Osborne* 3 2867.
- Diazoimidocyanide, Bild. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2538.
- Diazokörper, Constitut. *J. W. Brühl* 1 816; *C. Blomstrand* 2 1265; vgl. auch d. Arbeiten von *E. Bamberger* u. *A. Hantzsch* (s. d.); Addit. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312; *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2548.
- Diazomethan, Einw. auf Nitramine, Nitroharnstoff u. Acethylnitroharnstoff *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 646; Bild. aus Nitrosomethylurethan dch. wss. Alkali *F. Hoffmann* 1 816; Einw. auf Nitrosobenzol u. *p*-Bromnitrosobenzol *H. v. Pechmann* 3 2461, 2871, 2876.
- $\beta$ -Diazonaphthalinsäure ( $\beta$ -Naphthyl-nitramin), Bild., Eig., Anal., Salze, Umlager. in Amino-2-nitro-1-naphthalin *E. Bamberger, O. Boecking* 2 1262.
- $\beta$ -Diazonaphthalinsäure-N-Methylester (Methyl- $\beta$ -Naphthyl-Nitramin), Eig., Anal. *E. Bamberger, O. Boecking* 2 1263.
- $\beta$ -Diazonaphthalinsäure-O-Methylester, Eig., Anal. *E. Bamberger, O. Boecking* 2 1263.
- Diazoniumbromide, Chlorirte —, Bild. aus bromirten Diazoniumchloriden *A. Hantzsch* 2 2334.
- Diazoniumcarbonate, Verh. gg.

- BaCl<sub>2</sub>-u. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsgg. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2530 Anm.
- Diazoniumchloride, Bromirte —, Umlager. in chlorirte Diazoniumbromide *A. Hantzsch* 2 2334.
- Diazoniumchloride, Halogenirte —, Darst. neutraler — — *B. Hirsch* 1 1148; Darst. saurer — —, Constitution *A. Hantzsch* 1 1153, 1158.
- Diazoniumcyanide, Eig., Doppelsalze mit A<sub>2</sub>CN, Verh. gg. Essigs. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2530.
- Diazoniumoxyde, Constitut., Auffass. als Diazoxyde u. Analogie mit d. Bisdiazamidoverbb. *A. Hantzsch* 1 626.
- Diazoniumsalze, Einw. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312; Isomerisierschein. unter d. Einw.-prodd. d. — auf Acetessigsäureäthylester *C. Kjellin* 2 1965; Ueberf. in Diazoxyamidoverbb. dch.  $\beta$ -Alphylhydroxylamine *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2280.
- Diazonium-Silber-Cyanide, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2546.
- Diazoxyamidoverbb., Bild. aus  $\beta$ -Alphylhydroxylaminen u. Diazoniumsalzen, Eig. *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2280; Bezeichn. als Azohydroxyamide *E. Bamberger* 2 2283.
- Diazophenyl-brom(chlor)-diphenyl-Harnstoff s.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diazobenzol- $\beta$ - $p$ -brom(chlor)-phenyl-Harnstoff.
- Diazosäuren (Alphylnitramine), Darst., Verh. gg. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Umlager. in kernnitrierte Amine *E. Bamberger* 2 1248.
- Diazophenole, Verh. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 316.
- Diazosulfanilsäure, Verh. d. *n*-u. *i*-Na-salzes gg. Na-Amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218; Darst., Best. d. elektr. Leitfähigk. d. *n*-Salzes (Gerilowski, Davidson) *A. Hantzsch* 1 343; Dynam. Unters. d. Einw. von — auf Dimethyl- u. Diäthyl-Anilin *H. Goldschmidt, A. Mers* 1 670; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- Diazosulfonate, Darst., Ueberf. von *syn*- in *anti*-Formen, Einfl. d. Constitut. auf d. Beständigk., Bestimm. d. Isomerisationsgeschw. d. *syn*-Salze, Titrat. ders. mit J, Kupplungsvermögen, Zersetzungsprodd., Theoret. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 71; Verh. gg. Na-amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218; Verh. bei d. Reduct mit Zn-staub in alkal. Lsg. *A. Hantzsch* 1 342; Einw. von K-sulfit *E. Bamberger, A. Meyenberg* 1 374.
- Diazosulfone, Darst., Eig., Anal., Constitut. *A. Hantzsch, M. Singer* 1 312; *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2548.
- Diazosulfonsäuren, Freie —, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 86.
- i*-Diazotate, Umwandl. in *n*-Diazotate dch. Säure-Chloride u. -Anhydride, Verh. gg. Na-amalgam *E. Bamberger* 1 211; vgl. auch *A. Hantzsch* 1 340; Verh. gg. alkal. SnO-lsg. *ders.* 1 343 Anm.; Verh. gg. Benzoylchlorid *ders.* 1 621.
- n*-Diazotate, Verh. gg. Säure-Chloride u. -Anhydride, Einw. von Na-Amalgam *E. Bamberger* 1 211; vgl. auch *A. Hantzsch* 1 340; Verh. gg. alkal. SnO-lsg. *ders.* 1 343 Anm.; Verh. gg. Benzoylchlorid, Entsteh. aus *i*-Diazotaten bei Einw. von Benzoylchlorid *ders.* 1 621, 625.
- o*-Diazotoluolsäure (*o*-Tolyl-Nitramin), Eig., Anal., Ag-salz, Verh. bei d. Umlager. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1259.
- p*-Diazotoluolsäure (*p*-Tolyl-Nitramin), Eig., Anal., Salze,

- Umlager. in *m*-Nitro-*p*-toluidin *E. Bamberger, E. Hoff* 2 1253.
- o*-Diazotoluolsäure-*N*-methyl-ester (Methyl-*o*-Tolyl-Nitramin), *Eig., Anal., Verh. bei d. Umlager. E. Bamberger, F. Stängel* 2 1259.
- o*-Diazotoluolsäure-*O*-methyl-ester, *Bild., Eig., Anal. E. Bamberger, F. Stängel* 2 1260.
- p*-Diazotoluolsäure-*N*-methyl-ester (Methyl-*p*-Tolyl-Nitramin), *Bild., Eig., Anal., Uebf. in m-Nitro-Methyl-p-toluidin J. Pinnow* 1 835.
- Dibenzal-aceton, *Constitution d. Einw.-prod. von NH<sub>2</sub>.OH C. Harries, F. Lehmann* 3 3731; (vgl. auch *Berichtig. 3 2952*); *Bild. aus Diphenyl-tetrahydro-γ-pyron, Eig., Anal. P. Petrenko - Kritschenko, D. Plotnikoff* 3 2802.
- Dibenzal-suberon, *Bild. in Ggw. von wss.-alkoh. NaOH, Eig., Anal., Addit. von Br D. Vorländer* 2 2263.
- Dibenzal-suberon-tetrabromid, *Bild., Eig., Anal. D. Vorländer* 2 2263.
- Dibenzal-tropinon, *Bild., Eig., Anal., Constitut., Chlorhydrat, Phenylhydrazon, Jodmethylat, Bild., Eig., Anal. ders. R. Willstätter* 1 731, 734; *Bild., Eig., Anal., Constitut., Jodmethylat ders.* 3 2681, 2716.
- Dibenzaltropinon-Jodmethylat, *Bild., Eig., Anal., Verh. gg. KOH R. Willstätter* 1 736, 3 2717.
- Dibenzimidin s. Diphenyl-dihydro-triazol.
- Dibenzoyl-äpfelsäure, *Bild., Eig., Anal. C. Paal, F. Härtel* 2 1998.
- Dibenzoyl-äthyltartrimid, *Bild., Eig., Anal. M. Kling* 3 3040.
- Dibenzoyl-bernsteinsäureäthyl-ester, *Einw. von Acetyl- u. Benzoyl-Chlorid auf d. Na-verb., Uebf. in Diphenyl-pyrroldicarbonsäure-äthylester C. Paal, F. Härtel* 2 1996.
- Dibenzoyl-fumarsäureäthyl-ester, *Bild., Eig., Anal., Einw. von Na-alkoholat u. Eg., Ueberf. in Dibenzoyl-äpfelsäure C. Paal, F. Härtel* 2 1997.
- Di-benzoylisonitroso-tropinon, *Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NaOH R. Willstätter* 3 2686, 2704.
- Dibenzoyl-methan, *Absorpt. elektr. Schwingung. P. Drude* 1 958.
- Dibenzyl-dihydrotetrazin, *Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dibenzyl-dihydrotetrazin u. Phenylsaigsäure bzw. deren Hydrazid, Oxydat. zu Dibenzyl-tetrazin A. Pinner, Goebel* 2 1888.
- Dibenzyl-dihydrotetrazin, *Bild., Eig., Anal., Salze, Diacetylverb. A. Pinner, Goebel* 2 1888.
- Dibenzyl-dicarboxylglutarsäure-Aethylester, *Absorption elektr. Schwingung. P. Drude* 1 961.
- Dibenzyl-tetrazin, *Bild., Eig., Anal. A. Pinner, Goebel* 2 1889.
- Dibenzyl-triazol, *Bild., Eig., Anal., Ag-salz A. Pinner, Goebel* 2 1887.
- Dibiphenyläthen, *Bezieh. zum Anhydro-diindandion St. v. Kostanecki, L. Lasczkowski* 2 2144.
- Dibrom-acetoacetylnaphtol s. Bromacetyl-2-brom-Acetylnaphtol-1.
- Di-bromäthyl-amin (Dibrom-diäthylamin), *Darat., Eig., Anal., Pikrat, Jodwiamuth-, Pt-Salz u. Anal. ders., Einw. von NaOH u. AgNO<sub>3</sub> S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 811.
- m*-Dibrom-azoxybenzol, *Bild. aus m-Bromnitrosobenzol u. m-Bromphenylhydroxylamin E. Bamberger, E. Renauld* 2 2278.
- p*-Dibrom-azoxybenzol, *Bild. aus p-Brom-nitrosobenzol u. p-Bromphenylhydroxylamin E. Bamberger, E. Renauld* 2 2278; *Bild. aus p-*

- Dibrom-glyoxim-*N*-phenyläther, Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2876.
- p*-Dibrombenzol, FF. von Gemischen von — mit *m*- u. *p*-Nitrochlorbenzol *B. Pawlewski* 3 2806.
- Dibrom-2,4-benzoldiazosulfonate, Darst., Eig., Ueberf. d. Syn-Kaliumsalzes in hydrazindisulfons. Salz, Farbstoffe mit  $\beta$ -Naphthol u. Phenol, Anal. d. *Anti*-Kalium- u. Ag-salzes *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 77.
- o-p*-Dibrombenzol-*anti*-diazosulfonsäure, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 86.
- Dibrom-2,4-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2540.
- Dibrom-2,5-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. d. *Anti*-Verb. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2542.
- Dibrom-2,6-benzoldiazocyanide, Addit. von Benzolsulfonsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2556.
- Dibrom-2,6-benzol-*syn*-diazocyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2542.
- Dibrom-3,4-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2541.
- Dibrom-3,5-benzoldiazocyanide, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2542.
- Dibrom-2,4-benzoldiazoniumchlorid, Bild., Eig., Anal., Umlager. in Chlorbrom-2,4-benzoldiazoniumbromid u. Dichlor-2,4-benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2343.
- Dibrom-3,5-benzoldiazoniumchlorid (einfachsaures, drittelsaures, neutrales —), Bild., Eig., Anal., Umlagerungsverss., Ueberf. in Tribrom-1,3,5-benzol *A. Hantzsch* 2 2348.
- Dibrom-*ps*-cumenol, Einw. von Salpetersäure *K. Auwers* 1 757.
- Dibrom-*ps*-cumenolbromid, Einw. von Essigsäureanhydrid, *i*-Buttersäureanhydrid, Na-acetat, Constat., Bild. aus *p*-Xylo-*p*-oxybenzylalkohol u. aus Monobrom-*ps*-cumenolbromid *K. Auwers* 1 744, 754.
- Dibromdiäthylamin s. Di-bromäthylamin.
- Dibrom-diazoamidobenzol, Bild. aus Diazobenzolchlorid u. *p*-Bromanilin, Eig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1412.
- Dibrom-2,5-hexan, Bild. aus Methyl-butallylcarbinol, Ueberf. in 2,4-Hexadien *M. Schramm* 1 637.
- p*-Dibrom-lignonblau, Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 240.
- Dibrom-malonsäureäthylester, Einw. von Na-äthylat *C. A. Bischoff* 1 489.
- Dibrom-Malonyldiäthylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *K. Sembritzki* 2 1818.
- Dibrom-mesitylen, Einw. von Na *P. Jannasch, W. Haubach* 1 1073.
- Dibrom-peonol, Darst., Eig., Constat., Condensat. mit Piperonal *J. Brüll, P. Friedländer* 1 301.
- Dibrompiperonyl- $\alpha$ -picolin, Bildung, Eig., Anal. *J. Thiemich* 2 1580.
- Dibrom-3,5-salicylsäurechlorid Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- $\alpha,\alpha$ -Dibrom-sebacinsäure, Ueberf. in  $\alpha,\alpha$ -Dioxy-sebacinsäure *A. v. Baeyer* 2 1962.
- Dibrom-telluroanisol, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2880.
- Dibrom-tellurophenetol, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2881.
- Dibrom-2,6-*p*-toluoldiazoniumbromid, Auftreten in physikal. Isomeren *A. Hantzsch* 2 2347.
- Dibrom-toluoldiazoniumchlorid Saures —, Darst., Eig., Anal., Umwandl. in drittelsaures u. neutrales Salz, Anal. ders. *A. Hantzsch, Jaeger* 1 1157.
- Dibrom-2,4-*o*-toluoldiazoniumchlorid, Bild., Eig., Anal., Um-

- lager. in Chlor-brom-2,4- u. Dichlor-2,4-*o*-Toluoldiazoniumbromid, Uebf. in symm. Dichlortoluol *A. Hantsch* 2 2344.
- Dibrom-2,6-*p*-toluoldiazoniumchlorid**, Anal., Umlager. in Chlorbrom-2,6- u. Dichlor-2,6-*p*-Toluoldiazoniumbromid, Ueberf. in Dichlor-2,6-toluol *A. Hantsch* 2 2345.
- ps*-Di-*i*-butyryl-*o*-cyanbenzylcyanid**, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyan-4-*i*-propyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehmkuhl* 1 890.
- Di-*i*-butyryl-mesitylen**, Bild., Eig., Anal. *H. Weil* 2 1285.
- Di-*n*-butyryl-mesitylen**, Darst., Eig., Anal. *H. Weil* 2 1285.
- Dicarbintetracarbonsäureäthylester**, Bild. aus Diäthylsulfon-dijod-methan u. Na-malonsäureäthylester, Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 1 488.
- Dicarbonestersäuren**, Darst. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2649.
- Dicarbonensäuren**, Casymm. aliph. —, Gesetzmässigkeit bei d. Esterbild. *R. Anschütz* 3 2652.
- Dicarboxylataconsäure-äthylester**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 962; Einw. auf Amidine *S. Ruhemann* 1 821; Einw. von  $\text{NH}_2$ , OH *ders.* 1 1085, 2 2031; Einw. von Benzamidoxim *C. Wolf* 2 1564; Addit. von Anilin *M. Guthzeit* 2 1757; Einw. von Benzylamin, Diäthylamin, Piperidin, *o*- u. *p*-Phenyl-, *o*-Toluylen-Diamin, Condensat. mit Benzamidiu *S. Ruhemann, A. S. Henmy* 2 2022; Bild. d. Diäthylaminsalzes, Eig., Anal. dess., Ueberf. in Diäthylamino-äthylendicarbonensäure-Äthylester *dies.* 2 2024.
- Dicarboxylglutarsäure-äthylester**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 961.
- Dichinoyltrioxim**, Darst., Eig., Anal., Constitut., Diacetylprod., Anhydrid, Reduct., Oxydat. *R. Nietski, F. Blumenthal* 1 181.
- Dichinoyltrioxim-anhydrid**, Darst., Eig., Anal., Ferrosalz *R. Nietski, F. Blumenthal* 1 183.
- Dichloracetal**, Condensat. mit Thio-phen *A. Nahke* 2 2042.
- Di-chloraceto-anisol (Dichlor-methylanisyl-diketon)**, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1715.
- Di-chloraceto-phenetol (Dichlor-methylphenetidyl-diketon)**, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell, F. Johannsen* 2 1716.
- Dichlor-adenin s. Amino-6-dichlor-2,8-purin.**
- Dichlor-Äther**, Condensat. mit Thio-phen *A. Nahke* 2 2041.
- Dichlor-Äthylamin**, Darst., Eig., Anal., Einw. auf Äthylamin *E. Lippmann, C. Regensdorfer* 2 2053.
- Dichlor-2,6-anisylstibinsäure**, Bild., Eig., Anal. *C. Loeloff* 3 2840.
- Dichlor-2,6-anisyl-stibintrichlorid**, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Dichloranisylstibinsäure *C. Loeloff* 3 2839.
- p*-Dichlor-azoxybenzol**, Bild. a. *p*-Chlornitrosobenzol u. *p*-Chlorphenylhydroxylamin *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2278.
- Dichlor-2,4-benzoldiazocyanide**, Eig. *A. Hantsch, K. Dansiger* 3 2541.
- Dichlor-2,4-benzoldiazoniumbromid**, Bild. aus Dibrom-2,4-benzoldiazoniumchlorid, Eig., Anal. *A. Hantsch* 2 2343.
- Dichlor-1,3-brom-5-benzol**, Bild. aus Dichlor-brom-benzoldiazoniumbromid, Eig., Anal. *A. Hantsch* 2 2351.
- Dichlor-brom-benzoldiazoniumbromid**, Bild. aus Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid, Umwandl. in Dichlor-1,3-brom-5-benzol *A. Hantsch* 2 2351.

- Dichlor-Bz-1,3-chinolin, Bild. a. *o*-Toluchinolin und  $\text{SCl}_2$ , Eig., Anal. *A. Edinger* 3 2420.
- p*-Dichlor-diphenyl, Bild. aus Tetrazodiphenylchlorid u. Benzol *E. Castellana* 3 2800.
- Dichlor-harmin, Ueberf. in Harminsäure *O. Fischer* 3 2486.
- Dichlor-hypoxanthin s. Oxy-6-dichlor-2,8-purin.
- Dichlor-lignonblau, Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 240.
- Dichlor-Malonyldiäthylharnstoff, Bild., Eig., Anal. *K. Sembritzki* 2 1819.
- Di-chlormethylanisyl-diketon s. Di-chloraceto-anisol.
- Di-chlormethylphenetidyl-diketon s. Di-chloraceto-phenetol.
- Di-chlor-1-naphtyl-2-phosphorsäure, Bild. aus Chlor-1-naphtol-2 u.  $\text{POCl}_3$ , Eig., Anal. *W. Autenrieth* 2 2379.
- Dichlorphenetyl-stibintrichlorid, Bild., Eig., Ueberf. in Dichlorphenetyl-stibinsäure *C. Loeloff* 3 2843.
- Dichlorphenetyl-stibinsäure, Bild., Eig. *C. Loeloff* 3 2843.
- Di-*p*-chlorphenylphosphorsäure, Bild. aus *p*-Chlorphenol u.  $\text{POCl}_3$  u. aus Tri-*p*-chlorphenylphosphat, Eig., Anal., Na-salz, Chlorid, Amid *W. Autenrieth* 2 2375.
- Dichlor-3,5-salicylsäureanhydrid, Darst. *F. R. Anschütz* 1 223.
- Dichlor-3,5-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Dichlorseleno-aceton, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2826.
- Dichlorseleno-acetophenon, Bildung, Eig., Anal., Einw. von  $\text{NaOH}$ , Salzsäure, Phenylhydrazin *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2826.
- Dichlortelluro-anisol, Bild., Eig., Anal., Pt-salz, *E. Rust* 3 2829.
- Dichlortelluro-Methyl-*p*-Anisyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2833.
- Dichlortelluro-Methyl-*p*-Tolyl-Keton, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2834.
- Dichlortelluro-phenetol, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2831.
- Dichlor-2,6-toluol, Bild. aus Dichlor-2,6-*p*-toluoldiazoniumbromid, Eig. *A. Hantzsch* 2 2346.
- Dichlor-3,5-toluol, Bild. aus Dibrom-2,4-*o*-toluoldiazoniumchlorid, Eig. *A. Hantzsch* 2 2345.
- Dichlor-2,4-*o*-toluoldiazoniumbromid, Bild. aus Dibrom-2,4-*o*-toluoldiazoniumchlorid, Ueberf. in symm. Dichlortoluol *A. Hantzsch* 2 2344.
- Dicumenyl-hydrazidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Di-*p-i*-propylphenyl-triazol *J. Colman* 2 2011.
- Dicinamyl-methyltartrimid, Bild., Eig., Verb. mit Benzol, Auftreten von 2 Isom. u. Umwandl. ders. in einander *M. Kling* 3 3041.
- a-o*-Dicyan- $\beta$ -äthoxyamenylbenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyan-4-*i*-propyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehmkuhl* 1 891.
- a-o*-Dicyan- $\beta$ -äthoxyhexenylbenzol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyan-4-*i*-butyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehmkuhl* 1 896.
- Dicyanphenylhydrazin, Constit., Ueberf. in Cyanphenylhydrazin *E. L. Rüman* 2 1193.
- Dicyantriphendioxazin, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Rührig* 1 998.
- Didym, Litt über —, Spalt. in Neodym u. Praseodym *Cl. Winkler* 1 12.
- Diffusion, Verh. von Doppelsalzen bei d. — *E. Rimbach* 3 3084.
- Di-formaldehyd-Harnsäure, Bild., Eig. *C. Weber, R. Foll, B. Tollens* 3 2514.
- Di-fural-tropinon, Bild., Eig., Anal.,

- Chlorhydrat, Jodmethylat *R. Willstätter* 3 2682, 2715.
- Dihalogen-Kohlenwasserstoffe, Verb. gg. alkoh. KOH *I. Welt* 2 1493.
- Dihydrazidine, Bild. aus Monohydrazidinen, Uebergang in Triazole, Einw. von Essigsäure-anhydrid u. Na-acetat *A. Pinner* 2 1873, 1876.
- Dihydroarecolin (*N*-Methylhexahydro nicotinsäure-Methyl-ester), Verb. gg.  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$  *R. Willstätter* 1 730.
- Dihydroarecolin - Chlor-methylat, Au-salz u. Anal. dess. *R. Willstätter* 1 730.
- Dihydroarecolin - Jodmethylat, Bild., Eig., Verb. gg. KOH *R. Willstätter* 1 730.
- Dihydrocampholenimid, Darst. aus *i*-Aminocampher, Eig., Anal., Ueberf. in Dihydrocampholenlacton u.  $\beta$ -Campholensäureamid *F. Tiemann* 1 328.
- Dihydrocampholenlacton, Bild. aus *i*-Aminocampher *F. Tiemann* 1 326; Bild. aus Campheroxim u. d. beiden Campholensäuren, Eig., Anal., Trenn. von d. Campholensäuren dch.  $\text{NH}_3$ , Verb. mit  $\text{CaCl}_2$ , Verb. gg. Alkalien, Ueberf. in Syn-Oxydihydrocampholensäure bez.  $\beta$ -Campholensäure, Oxydat. zu  $\beta$ - $\delta$ -Dioxydihydrocampholensäure bez. deren Lacton, Ueberf. in Nitrodihydrocampholenlacton, Verb. bei d. Destillat. *ders.* 1 404.
- Dihydrocampholen-Verbindungen vgl. *F. Tiemann* 1 404.
- Dihydrocarvon, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 957.
- Dihydrocinnolin, Darst., Eig., Anal., Salze u. Anal. *ders.*, Oxydat. zu Cinnolin *M. Busch, A. Rast* 1 524.
- Dihydroharmalin (Tetrahydroharmalin), Bild., Eig., Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *O. Fischer* 3 2484.
- Dihydrotetrazine, Bild., Constitut., Uebergang in Tetrazine u. *i*-Dihydrotetrazine *A. Pinner* 2 1873.
- i*-Dihydrotetrazine, Bild., Constit. *A. Pinner* 2 1875.
- Dihydrotriazole (früher Imidine), Bild., Constitut., Einw. von Säuren *A. Pinner* 2 1874.
- Dihydroxyl-telluroanisol, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2830.
- Dihydroxyl-tellurophenetol, Bildg., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2831.
- Diimidooxyde, Bezeichn. f. Azoxykörper *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2278.
- Dijodaecetylen, Darst. aus Calciumcarbid u. KJ, Trennung von Tetrajodäthylen, Eig., Anal., Mol.-Gew., Ueberf. in Tetrajodäthylen, Hexachlor- u. Hexabrom-Aethan, Nitrotrijodäthylen, Addit. von Br, Kristallograph. u. physiolog. Untersuch. *H. Biltz* 2 1200.
- symm. Dijodäthylen, Bild. bei Einw. von Acetylen auf mit Alkohol befeuchtetes J, Ueberf. in symm. Tetrachlor- bez. Tetrabrom-Aethan *H. Biltz* 2 1208.
- Dijod-2,4-benzoldiazocyanide, Eig. *A. Hantzsch, K. Dansiger* 3 2541.
- Dijod-2,4-benzoldiazosulfonate, Darst., Eig., Anal. d. K-salze *A. Hantzsch, M. Schminidel* 1 76.
- p*-Dijod-diazoamidobenzol, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1409.
- Dijod-3,5-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Dijodtelluro-anisol, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2831.
- Diketo-dihydropyrrolcarbon-säure-Aethyl-ester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, C. Bertini* 1 601.
- p*-Diketo-hexamethylen-tetra-carbonsäure-Tetraäthylester, Bild. aus Acetondicarbon-säure-di-äthylester, Ueberf. in Hydrochinon-

- tetracarbonsäuretetraäthylester *H. v. Pechmann, L. Wolmann* 3 2570.
- $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden s. Indandion.
- Diketo-1,2-pentamethylen (Cyclopentandion-1,2), Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali, Oxim, Osazon, Monanil, Tribromprod., Condensat. mit *o*-Toluyldiamin *W. Dieckmann* 2 1471.
- Diketo-pentamethylendicarbonsäure-Diäthylester, Ueberf. in Diketopentamethylen *W. Dieckmann* 2 1471.
- Diketopentamethylen-monanil, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 1472.
- Di-*p*-kresylphosphorsäure, Bild. aus *p*-Kresol u. POCl<sub>3</sub>, Eig., Anal. d. Amids *W. Autenrieth* 2 2374.
- Dimethoxy-2,6-chinon, Bild. aus Sinapinsäure, Eig., Anal. *J. Gadamer* 2 2333.
- Dimethoxy-dichlor-chinondimethylhemiacetal, Bild. d. Na-salzes, Einw. von Amylamin *Loring Jackson, H. Torrey* 1 529.
- Dimethoxy-dichlor-hydrochinondibenzoat, Oxyd d. —, Constitut., Einw. von Amylamin u. N-methylat, *Loring Jackson, H. Torrey* 1 527.
- Dimethoxy-ketocumaran, Bild., Eig., Anal., Condensat. m. Aldehyden *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2153.
- o*-Dimethoxy-lignonblau, Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 240.
- asymm.*-Dimethyl-acetyl-äpfelsäure, Bild., Eig. *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1958.
- Dimethyl-acrylsäure, Bild. aus *i*-Propylidenacetessigsäureäthylester, Anal. *H. Pauly* 1 484.
- $\beta$ -Dimethyl-äpfelsäure (Dimethyl-2-butanol-3-disäure), Bild., Eig., Anal., Ag-salz u. Anal. dess. *M. Conrad, Ruppert* 1 860; Bild. aus ihrem Lacton u. aus *asymm.* Dimethyl-brom-bernsteinsäure, Eig., Anal., Ag-salz, Verb. beim Erhitzen, Einw. von Acetylchlorid *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1957.
- $\beta$ -Dimethyl-äpfelsäure,  $\beta$ -Lacton d. — Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew.-best., Uebf. in Dimethyl-äpfelsäure *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1955.
- Dimethyl-1,3-alloxan, Einw. von Semicarbazid *O. Bromberg* 1 131; Doppelverb. mit Methylaminsulfid, Ueberf. in Trimethyl-1,3,7-uramil *E. Fischer* 1 564.
- Dimethyl-1,3-alloxan-Semicarbazid, Darst., Eig., Anal., Verb. gegen Kali *O. Bromberg* 1 133.
- Dimethyl-Allyl-Amin, Bild., Pt-salz *A. Partheil, H. v. Broich* 1 619.
- Dimethyl-Allyl-Ammoniumchlorid, Bild., Pt-salz *A. Partheil, H. v. Broich* 1 619.
- Dimethylamin, Ueberf. in Tetramethyl-äthylendiamin *M. Freund, H. Michaels* 2 1385.
- Dimethylamino-acetal, Darst., Eig., Anal., Salze *R. Stoermer, F. Prall* 2 1513.
- Dimethylamino-acetaldehyd, Bild., Eig., Pt-salz, Pikrat u. Anal. ders. *R. Stoermer, F. Prall* 2 1514.
- Dimethyl-*i*-aminocampher, Darst., Eig., Anal. d. Jodhydrates u. Pt-doppelsalzes *F. Tiemann* 1 323.
- Dimethyl-3,7-amino-6-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-chlor-8-purin *E. Fischer* 2 1840.
- Dimethylamino-methylazimido-benzol (Methylazimido-dimethylanilin), Bild., Eig., Anal., Salze, Nitrit. mittels N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *J. Pinnow, E. Koch* 3 2355.
- Dimethylamino-methylazimido-benzol-Brommethylat (Methylazimido-dimethylanilin-Brommethylat), Bild., Eig., Anal., Umwandl. in d. Chlormethylat u

- HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz dess., Pikrat, Ueberf. in Dimethylamino-methylazimidobenzol *J. Pinnow, E. Koch* 3 2854.
- Dimethylamino-nitro-methylazimidobenzol (Nitro-methylazimido-dimethylanilin), Bild., Eig., Anal., Reduct., Verh. gg. Formaldehyd, KOH *J. Pinnow, E. Koch* 3 2856.
- Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-chlor-8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-purin *E. Fischer* 2 1841.
- Dimethyl-1,7-amino-2-oxy-6-purin (Dimethyl-1,7-guanin), Bild., Eig., Anal., Salze, Oxydat. zu Methylguanidin *E. Fischer* 3 2413.
- Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Theobromin *E. Fischer* 2 1843.
- Dimethyl-2,4-amino-2-pentansulfosäure-5s. Amino-hexansulfosäure.
- m*-Dimethylamino-phenol, Ueberf. in  $\beta$ -Methyl-dimethylamino-cumarin *H. v. Pechmann* 1 277; Bild. aus Dimethyl-*m*-phenylendiamin *J. Meyer* 3 2569.
- Dimethylamino-3-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze (Dimethyl-*i*-rosindulin No. IV), Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Helwig* 3 2634.
- Dimethylanilin, Dynam. Untersuch. d. Condensat. d. — mit Diazobenzolsulfosäure *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 675; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2080; Einw. von NCl<sub>3</sub> *W. Hentschel* 3 2648; Nitrir. *E. Noelling, E. Fourniaux* 3 2930.
- Dimethyl-anilinoacet-*p*-phenylendiamin, Nitrosoverb. *H. Rupe, J. Vřetečka* 1 1101.
- Dimethylanilin-Chlorhydrate, Darst., Eig. u. Anal. d. ein- u. zwei-stürigen Salzes *R. Scholl, R. Escala* 3 3135.
- Dimethyl-aposafraninsalze, Bild. aus Phenylphonazoniumsalzen, Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 2624.
- N-m*-Dimethyl-benzimidazol, Bild. aus *m*-Nitro-Dimethyl-*p*-toluidin u. *m*-Methylamino-*p*-toluidin, Eig., Anal., Salze, Verh. gg. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Essigsäureanhydrid *J. Pinnow* 3 3120.
- Dimethyl-benzimidazol (von O. Fischer u. Wreżinski) Constatut. *J. Pinnow* 3 3122.
- asymm.*-Dimethyl-bernsteinanilsäure, Darst., Eig., Anal. *F. Tiemann* 1 256.
- asymm.*-Dimethyl-bernsteinsäure, Darst. aus *asymm.* Dimethylglutarsäure bezw.  $\beta$ -Campholensäure, Eig., Anal., Salze, Anhydrid, Anilsäure *F. Tiemann* 1 255, 260; Bild. aus  $\beta$ -Dimethyläthylinsäure, Eig., Anal., Ueberf. in d. Anilsäure, Anal. d. letzteren *F. Tiemann* 1 597; Aminsäuren u. Imide der —, Schmelzpunkte *W. Kerp* 1 613.
- asymm.*-Dimethylbernsteinsäure-*o*-tolilsäure, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp* 1 615.
- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -brom-acetessigsäuremethylester, Darst., Eig., Einw. von Na-methylat, Na-acetat u. Na-malonsäuremethylester *M. Conrad* 1 856, 864.
- asymm.*-Dimethyl-brom-bernsteinsäure, Bild., Eig., Ueberf. in Dimethyläpfelsäure u. d.  $\beta$ -Lactonder. *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1954.
- Dimethyl-brom-tricarballysäure, Constatut., Ueberf. in d. Lactonsäuren d. Dimethyl-oxy-tricarballysäure *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1959.
- Dimethyl-2-butanol-3-disäure s.  $\beta$ -Dimethyläpfelsäure.

- Dimethyl-2-butanon-3-al-4-säure s. Glyoxyl-*i*-buttersäure.
- Dimethyl-2-butanon-3-diol-4-säure s.  $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -dioxyacetessigsäure.
- Dimethyl-carbonyldiharnstoff (Carbonyldimethylharnstoff), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylcyanursäure u. Methylbiuret, Nitroverb., Constitut. *E. Fischer, F. Frank* 3 2613.
- Dimethyl-chloracetyl-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Einw. von Phenylhydrazin *H. Rupe, J. Vsetečka* 1 1101.
- m*-Dimethyl-chlor-hexamethylen (*m*-Dimethyl-chlor-cyclohexan), Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1219.
- Dimethyl-chrysin s. Verb.  $C_{17}H_{14}O_4$ .
- m-p*-Dimethyl-cumaron, Bild., Eig., Anal., Pikrat *R. Stoermer, Schröder* 2 1709.
- o-m*-Dimethyl-cumaron, Bild., Eig., Anal., Pikrat *R. Stoermer, Schröder* 2 1709.
- o-p*-Dimethyl-cumaron, Bild., Eig., Anal., Pikrat *R. Stoermer, Schröder* 2 1709.
- Dimethyl-curcumin, Darst., Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 1 193.
- Dimethyl-cyan-essigsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. D. Granger* 1 1055.
- Dimethyl-cyanursäure, Bild. aus Methylharnstoff, Eig. *E. Fischer, F. Frank* 3 2614.
- Dimethyl-diamino-chinoxalin, Bild., Eig., Anal. *R. Nietski, H. Hagenbach* 1 541.
- Dimethyl-di-*p*-amino-triphenylmethan s. *p*-Amino-*p*-dimethyl-amino-triphenylmethan.
- Dimethyl-diamyl-pyrazin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-salzes *L. Behr-Bregowski* 2 1517.
- Dimethyl-Dibrompropyl-Ammoniumsalze, Bromid, Bild., Eig., Verh. gg. Br u. AgCl. — Chlorid, Bild., Eig., Pt- u. Au-Salz *A. Partheil, H. v. Broich* 1 620.
- Dimethyl-dicarboxyglutarsäure-Aethylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 961.
- Dimethyl-dichlor-hypoxanthin s. Dimethyl-oxy-6-dichlor-2,8-purin.
- Dimethyl-1,3-dihydrophthalazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3031.
- Dimethyl-2,5-dinitroso-piperazin, Bild. aus Dimethyl-2,5-piperazin-nitrat Eig., Anal., Verh. gg. Al-amalgam *F. Feist* 2 1983.
- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -dioxy-acetessigsäure. Lacton d. — (Lacton d. Dimethyl-2-butanon-3-diol-4-säure), Bild., Eig., Anal., Umlag. in Glyoxylisobuttersäure *M. Conrad, Kreichgauer* 1 857; Acetale u. Anal. ders., Uebf. in  $\beta$ -Dimethyl-äpfelsäure u. in-Butyrylformaldehyd *M. Conrad, Ruppert* 1 860.
- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -dioxy-acetessigsäuremethylester, Acetatmethylester d. — (Acetatmethylester d. Dimethyl-2-butanon-3-diol-4-säure-methylesters), Bild., Eig., Anal. *M. Conrad, Ruppert* 1 863.
- Dimethyl-3,7-dioxy-2,8-chlor-6-purin, Ueberf. in Dimethyl-3,7-amino-6-dioxy-2,8-purin *E. Fischer* 2 1340.
- Dimethyl-1,3-dioxy-2,6-purin (Theophyllin), Constitut., Bild. aus  $\gamma$ -Dimethylharnsäure *E. Fischer* 1 553.
- Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-purin (Dimethyl-1,7-xanthin, Paraxanthin), Constitut. *E. Fischer* 1 554; Bild. aus Dimethyl-1,7-oxy-6-chlor-2-purin, Eig., Anal., Na-Salz, Ueberf. in Caffein, Entsteh. aus letzt. im Organismus *ders.* 3 2405, 2408.

- Dimethyl-3,7-dioxy-2,6-purin (Theobromin), Constat. *E. Fischer* 1 554; Bild. aus Dimethyl-3,7-amino-6-oxy-2-purin, *Eig., Anal., Constat., Ueberf. in Caffein ders.* 2 1889, 1845; Ueberf. in Methyl-7-dichlor-2,6-purin *ders.* 3 2402; Darst. von Alkylprodd. aus Theobrominsilber u. Alkyljodiden; Unterscheid. *ders.* von d. von van der Slooten u. Philipps aus Theobromin-Kalium erhalt., Amino- u. Nitro-Derivat *H. Brunner, H. Leins* 3 2584; Einw. von Ol, Ueberf. in Theobromursäure *E. Fischer, F. Frank* 3 2604; Ueberf. in Methylalloxan *E. Fischer, H. Clemm* 3 3090.
- Dimethyl-3,7-dioxy-2,8-purin ( $\beta$ -Dimethyl-dioxy-purin), Constat., Methylir. *E. Fischer* 2 1851, 1853.
- Dimethyl-7,9-dioxy-6,8-purin ( $\alpha$ -Dimethyl-dioxy-purin), Constat., Methylir. *E. Fischer* 2 1851.
- Dimethylen-dulcit, Bild., *Eig., Diacetat, Dibenzoat K. Weber, B. Tollens* 3 2511.
- Dimethylen- $\alpha$ -glucohepton-säurelactone, Bild., *Eig. K. Weber, B. Tollens* 3 2512.
- Dimethylen- $\beta$ -naphtenylhydrazidin, Bild., *Eig., Anal. A. Pinner, A. Salomon* 2 1880.
- Dimethylen-rhamnitol, Bild., *Eig., Monobenzooat K. Weber, B. Tollens* 3 2512.
- Dimethylen-tolenylhydrazidin, Bild., *Eig., Anal. A. Pinner* 2 1879.
- Dimethyl-1,3-gallussäure (Syrringasäure), Bild. aus Acetylsinapinsäure, *Eig., Anal. J. Gadamer* 2 2333.
- Dimethyl-glutaranil, Darst., *Eig., Anal. F. Tiemann* 1 255.
- Dimethyl-glutaranilsäure, Darst., *Eig., Anal., Ueberf. in Dimethylglutaranil F. Tiemann* 1 255.
- asymm.*-Dimethyl-glutarsäure, Bild. *doh. Oxydat. von  $\beta$ -Dioxydihydro-* campholensäure bez. *i*-Camphoron u.  $\beta$ -Campholensäure, *Eig., Anal., Anhydrid, Anilid, Umwandl. in i-Caprolacton F. Tiemann* 1 254.
- Dimethyl-1,7-guanin s. Dimethyl-1,7-amino-2-oxy-6-purin.
- Dimethyl-harminsäure, Bild., *Eig., Anal., Verh. gg. Alkali O. Fischer* 3 2488.
- Dimethyl-1,3-harnsäure ( $\gamma$ -Dimethyl-harnsäure), Bild. aus Dimethyl-1,3-*ps*-harnsäure, *Anal. E. Fischer* 1 560; Bild. aus Methyl-1-harnsäure, Ident. mit d.  $\gamma$ -Dimethylharnsäure aus Dimethylalloxan, *Eig., Anal. E. Fischer, H. Clemm* 3 3094.
- Dimethyl-1,7-harnsäure, Bild., *Eig., Anal., Salze E. Fischer, H. Clemm* 3 3096.
- Dimethyl-3,7-harnsäure ( $\delta$ -Dimethyl-harnsäure), Bild. aus Methyl-7-harnsäure *E. Fischer* 1 564.
- Dimethyl-1,3-*ps*-harnsäure, Ueberf. in Dimethyl-1,3-harnsäure *E. Fischer* 1 560.
- Dimethyl-1,7-*ps*-harnsäure, Bild., *Eig., Ueberf. in Dimethyl-1,7-harnsäure E. Fischer, H. Clemm* 3 3096.
- symm.*-Dimethyl-harnstoff, Bild. aus Methyl-cyanat bei Einw. von Wasser od. kohlen. Alkalien *O. Deyner, H. v. Pechmann* 1 651.
- m*-Dimethyl-hexamethylen (*m*-Dimethyl-cyclohexan), Bild., *Eig. W. Markownikoff* 2 1219.
- Dimethyl-3-hexanon-2-säure, Darst., *Eig., Anal., Salze, Semicarbazon F. Tiemann* 1 253; Bild. *doh. Oxydat. von i-Campherphoron ders.* 1 257; Bild. aus Campholenoxysäure *ders.* 1 413.
- asymm.*-Dimethyl-hydrazin, Spectrometr. Untersuch. *J. W. Brühl* 1 160; Molekularrefract. *ders.* 1 168.
- Dimethyl-1,7-hypoxanthin s. Dimethyl-1,7-oxy-6-purin.

- m*-Dimethyl-jod-hexamethylen, Reduct. zu *m*-Dimethylhexamethylen *W. Markownikoff* 2 1219.
- Dimethyl-1-keto-2-carboxyl-4-adipinsäure-Methylester (Hexanon-3-dimethyl-2-methylsäure-5-disäure-Methylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\delta$ -Dimethylävalinsäure *M. Conrad* 1 864.
- $\alpha\alpha$ -Dimethyl-ketohexamethylen-Oxime, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- $\alpha\alpha$ -Dimethyl-ketohexamethylen-Semicarbazone, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- $\alpha\alpha$ -Dimethyl-ketopentamethylen-Semicarbazone, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- $\beta$ -Dimethyl-ävalinsäure, Bild. aus Campholen, Ueberf. in *asymm.*-Dimethylbernsteinsäure, Semicarbazone, Eig. u. Anal. d. letzteren *F. Tiemann* 1 597.
- $\delta$ -Dimethyl-ävalinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure), Bild. aus  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon,  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure u. Tanacetphoron, Eig., Anal. *F. Tiemann, F. Semmler* 1 434; Bild. aus d. Dimethyl-1-keto-2-carboxy-4-adipinsäure-Methylester, Eig., Anal., Ag- u. Zn-salz, Anal. ders. *M. Conrad* 1 865.
- $\delta$ -Dimethylävalinsäure-methylketon (Methyl-*i*-Butyryl-äthyl-Keton; Methyl-2-heptandion-3,6), Bild. aus  $\beta$ -Tanacetketonsäure u. Tanacetketon, Eig., Anal., Dioxim u. Anal. dess., Oxydat. zu  $\omega$ -Dimethylävalinsäure, Umwandl. in  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -*i*-propylpyrrol *F. Tiemann, F. Semmler* 1 433.
- p*-Dimethyl-lignonblau, Darst., Eig., Anal., Reduct. *C. Liebermann, J. Flatau* 1 239.
- Dimethylmethylal, Darst. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3054.
- Dimethyl-nitramin, Bild. dch. Einw. von Diazomethan auf Methylnitramin od. Nitroharstoff *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 647, 651.
- Dimethyl-nitrosoanilinoacet-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig. *H. Rupe, J. Vitečka* 1 1101.
- Dimethyl-nitroso-carbonyldiharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methylcyanursäure u. Methylbiuret *F. Fischer, F. Frank* 3 2615.
- Dimethyl-nitroso-oxy-harnstoff, Ueberf. in untersalpetrige Säure *A. Hantsch* 2 2356.
- Dimethyl-oxäthylamin, Bild. aus Thebainmethyljodid, Anal. d. Auszuges *M. Freund, E. Göbel* 2 1388.
- $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-oxazol, Darst., Reduct. zu  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-oxazolidin, Oxydat. zu  $\mu$ -Methyl-oxazol- $\alpha$ -carbonsäure, Condensat. mit Acetaldehyd *M. Oesterreich* 2 2254.
- $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyl-oxazolidin, Bild., Eig., Anal., Salze, Benzoylverb., Condensat. mit Phenylsenföhl u. Phenyl-*i*-cyanat *M. Oesterreich* 2 2255.
- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxy-acetessigsäure-Methylester, Acetat d. — (Acetat d. Dimethyl-2-butanon-3-ol-4-säure-Methylesters), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Lacton d.  $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -dioxy-acetessigsäure *M. Conrad, Kreichgauer* 1 857.
- $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxy-acetessigsäure-Methylester, Methyläther d. — (Methyläther des Dimethyl-2-butanon-3-ol-4-säure-Methylesters), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Lacton der  $\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -dioxyacetessigsäure *M. Conrad, Kreichgauer* 1 856.
- asymm.*-Dimethyl- $\alpha$ -oxy-bernsteinsäure, Verh. gg.  $PbO_2$  *A. v. Baeyer* 2 1962.

- Dimethyl-1,7-oxy-6-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Paraxanthin u. Dimethyl-1,7-guanin *E. Fischer* 3 2407, 2413.
- Dimethyl-7,9-oxy-8-diäthoxy-2,6-purin, Bild. aus Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, *F. E. Fischer* 2 1347.
- Dimethyl-oxy-6-dichlor-2,8-purin (Dimethyl-dichlorhypoxanthin), Bild, Eig., Anal., Zus., Reduct. *E. Fischer* 2 2230.
- Dimethyl-7,9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-7- u. Methyl-9-Oxy-8-dichlor-2,6-purin, *F.*, Ueberf. in Dimethyl-7,9-oxy-8-diäthoxy-2,6-purin *E. Fischer* 2 1847, 1854; Bild. aus Oxy-8-dichlor-2,6-purin *E. Fischer, Ach* 2 2211.
- Dimethyl-1,7-oxy-6-purin (Dimethyl-1,7-hypoxanthin), Bild. aus Methyl-7-oxy-6-purin, Eig., Anal. d. NaJ-Salzes *E. Fischer* 3 2411.
- Dimethyl-oxy-6-purin (Dimethyl-hypoxanthin), Bild. aus Dimethyl-dichlor-hypoxanthin, Eig., Anal. d. Verb. mit NaJ, Identif. mit aus natürl. Hypoxanthin dargestellt. Dimethyl-hypoxanthin *E. Fischer* 2 2231.
- Dimethyl-pentamethylen, Bild. bei Einw. von HJ auf Toluol, Heptanaphtenchlorid *W. Markownikoff, Karpowitsch* 2 1217; Wahrscheinl. Bild. bei d. Darst. von Methylhexamethylen aus  $\beta$ -Methyl-hexamethylenalkohol bez. Methyl-jodhexamethylen u. rauch. HJ *N. Zelinsky* 2 1539.
- Dimethyl-pentamethylencarbon-säure s. Verb.  $C_7H_{12}O_2$  (Säure).
- Dimethyl-cyclo-pentan s. Verb.  $C_7H_{14}$  (aus kaukas. Naphta).
- Dimethyl(ab)-phenyl(a)-benzenylamidin, Bild. aus Methyl(a)-phenyl(a)-benzenylamidin *H. v. Pechmann* 2 1783.
- Dimethyl-2,2-phenyl-5-heptanon-3-säure-7 s.  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -trimethylacetyl-buttersäure.
- asymm. - Dimethyl-phenylhydrazinoacet-*p*-phenylendiamin; Bild., Eig., Einw. von Benzaldehyd, Acetessigester, salpetr. Säure u. FF. dies. Verbb. *H. Rupe, J. Větečka* 1 1101.
- Dimethyl phenyl-hydroresorcin, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer* 2 2266.
- Dimethyl-phenyl-hydroresorcylsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethyl-phenyl-hydroresorcin *D. Vorländer* 2 2265.
- Dimethyl-phloroacetophenon, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2152.
- Dimethyl-phloroacetophenonchlorid (Oxy-dimethoxy-phenacylchlorid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dimethoxy-ketocumarin, Condensat. mit Aldehyden *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2153.
- Dimethyl-phthalanilid, Bild., Eig., Anal. *M. Rogow* 2 1443.
- Dimethyl-1,3-phthalazon, Bild. bei d. Einw. von KOH auf Methyl-1-phthalazin-jodmethylat, Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3032.
- Dimethyl-2,5-piperazin, Isolir. aus käuf. Amylalkohol, in welchem Na aufgelöst wurde, krystallograph. Unters. *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 225; Verh. gg.  $CS_2$ ,  $COCl_2$ ,  $CH_2O$ ,  $C_6H_5$ .CHO, Aethylen-Jodid u. -Bromid *F. Feist* 2 1982.
- Dimethyl-2,5-piperazin-Bisdi-thiocarbamat, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aethylendiamin *F. Feist* 2 1982.
- Dimethyl-2,5-piperazin-Nitrat, Ueberf. in Dimethyl-2,5-dinitrosopiperazin dch. Essigsäureanhydrid *F. Feist* 2 1983.
- Dimethyl-*p*-*i*-propylphenyl-oxy-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatau* 2 2008.

- Dimethyl-2,5-pyrazin, Isolir. aus käuf. Amylalkohol *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 227; Bild. aus *i*-Nitrosoaceton, Identific. dch. Analyse von Salzen *F. B. Ahrens* 1 532.
- $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-pyrrol, Reduct. mit Zn-staub u. Eg. *C. U. Zanetti, A. Cimatti* 2 1588.
- $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-pyrroldicarbon-säure-Diäthylester, Bild. aus Bis-benzoyloxycrotonsäureäthylester *C. Paal, F. Hirtel* 2 1995.
- Dimethyl-*i*-rosindulin (No. IV) s. Dimethylamino-3-Phenyl-*i*-naphthoazoniumsälze.
- Dimethyl-rosindulinsälze, Bild. aus Phenyl-naphthoazoniumsälzen, Eig., Anal. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 2628.
- Dimethyl- $\Delta^3$ -tetrahydrobenzylamin s. Methylhydrotropidin.
- Dimethyl-toluylendiamin ( $\text{CH}_3\text{:NH}_2\text{:N(CH}_3)_2 = 1:3:4$ ), Bild. aus *m*-Nitro Dimethyl-*p*-toluidin *J. Pinnow* 3 3120.
- Dimethyl-oxy-tricarballysäure, *cis*- u. *trans*-Lactonsäuren d. —, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in einander *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1959.
- Dimethyl-1,7-uramil, Bild., Eig., Ueberf. in Dimethyl-1,7-*ps*-harnsäure *E. Fischer, H. Clemm* 3 3095.
- Dimethyl-1,7-xanthin s. Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-purin.
- Di- $\beta$ -naphtenyl-hydrazidin, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Pinner, A. Salomon* 2 1882.
- $\beta$ -Di- $\alpha$ -naphthochinon, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -Dinaphtyl *O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2663.
- Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut., Hydrat, Reduct., Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin *H. Wichelhaus* 2 2199.
- Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd-Hydrate, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Säuren u. bei d. Oxydat. *H. Wichelhaus* 2 2200.
- Di- $\beta$ -naphtyl, Bild. a.  $\beta$ -Di- $\alpha$ -naphthochinon, Eig. *O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2663.
- Di- $\beta$ -naphtyl-dihydrotetrazin, Darst., Eig., Anal., Diacetylverb., Ueberf. in Di- $\beta$ -naphtyltetrazin *A. Pinner, A. Salomon* 2 1884.
- Dinaphtyl-dihydrotriazol, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1884.
- Dinaphtylenoxyd-disazo-benzol; Bild., Eig., Anal., Constitut., Ident. mit d. Anhydrid d. Acetoanilino-benzol-azo-naphtols von *O. Fischer u. E. Hepp O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2665.
- $\alpha$ -Dinaphtyl-oxamid, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Willh. Müller* 1 771.
- Di- $\beta$ -naphtyl-phosphorsäure, Bild. aus  $\beta$ -Naphtol u.  $\text{POCl}_3$  u. aus Tri- $\beta$ -naphtylphosphat, Eig., Anal., Na-salz, Chlorid, Amid *W. Authenrieth* 2 2377.
- Di- $\beta$ -naphtyl-tetrazin, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. KOH u. Eg. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1885.
- Di- $\beta$ -naphtyl-triazol, Bild., Eig., Anal., Ag-salz, Acetylverb. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1884.
- o, p*-Dinitro-acetanilid, Darst., Reduct. zu  $\alpha$ -Methyl-amino-benzimidazol *A. Gallinek* 2 1910.
- Dinitro-2,4-anilino-1-chlor-5-benzol s. Dinitro-2,4-chlor-5-diphenylamin.
- Dinitro-2,4-anilin, Bild. aus *p*-Nitrodiazobenzolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1953.
- Dinitro-2,6-anilin, Bild. aus *o*-Nitrodiazobenzolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1256.
- Dinitro-benzolazimid, Bild. aus Diamino-1,2-dinitro-4,6-benzol, Eig., Anal.,  $\text{NH}_4$ -salz *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 513.

- Dinitro-2,4-chlor-5-diphenylamin (Dinitro-2,4-anilino-1-chlor-5-benzol), Bild., Eig., Anal. *R. Nietski, A. Schedler* 2 1667.
- Dinitro-2,6-chlor-4-anilin, Bild. aus *p*-Chlor-*o*-nitro-diazobenzolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, F. Stängel* 2 1262.
- o*-Dinitro- $\alpha$ -cyandibenzyl, Darst., Eig., Ueberf. in *o*-Dinitro-dibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure u. Chinindolin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3018.
- Dinitro-2,4-dianilino-1,5-benzol, Bild., Eig., Anal. Reduct. *R. Nietski, A. Schedler* 2 1668.
- m-p*-Dinitro-diazoamidobenzol, Bild., Eig. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1410.
- Dinitro-4,6-diazo-2-phenol, Verh. gg. K-sulfit *A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 92.
- o*-Dinitro-dibenzyl, Bild. aus *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure od. *o*-Nitrotoluol, Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1039. 1052.
- p*-Dinitro-dibenzyl, Bild. aus *p*-Nitrotoluol, Anal. *A. Reissert* 1 1053.
- o*-Dinitro-dibenzyl- $\alpha$ -carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Chinindolin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3019.
- o*-Dinitro-dibenzyl-diketon, Bild. aus *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1045.
- p,p*-Dinitro-dibenzyl-*o,o*-disulfosäure, Darst., Eig., Anal. d. N-salzes, Ba-salz., Reduct. *C. Ris, C. Simon* 3 2619; Darst., Eig., Anal., Salze, Verh. gg.  $\text{KMnO}_4$  u. Reductionsmittel, Ueberf. in *p,p*-Dinitrostilben-*o,o*-disulfosäure *A. G. Green, A. R. Wahl* 3 3098.
- Dinitro-1,3-dichlor-4,6-benzol, Darst., Eig., Anal., Einw. von  $\text{NH}_3$  u. Anilin *R. Nietski, A. Schedler* 2 1666.
- $\alpha$ -Dinitro-dimethylanilin, Darst. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2851.
- Dinitro-fluorescein, Einw. von  $\text{NH}_3$  *Fr. Reverdin* 1 332.
- Dinitrofluoresceingelb, Darst., Eig., Anal., Einw. von Anilin *F. Reverdin* 1 332.
- Dinitro-4,6(?)-guajacol, Bild. aus *p*-Nitrosoguajacol u. Salpetersäure, Eig., Ident. mit d. Dinitroguajacol aus Guajacol u.  $\text{N}_2\text{O}_3$  (Herzig) *H. Rupe* 3 2446.
- Dinitro-hydrazo-*i*-amyl-benzol s.  $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro(2,4)-phenylhydrazin.
- Dinitro-hydrazo-*i*-butyl-benzol s.  $\alpha$ -*i*-Butyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro(2,4)-phenylhydrazin.
- Dinitro-hydrazo-*i*-propyl-benzol s.  $\alpha$ -*i*-Propyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro(2,4)-phenylhydrazin.
- Dinitro-3,5-kresol, Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 885.
- Dinitro-mesitylessigsäure, Eig., krystallograph. Untersuch., Ueberf. in d. Methylester u. F. dess. *V. Meyer, W. Mols* 2 1275.
- Dinitro-2,4-methylanilin, Bild. aus *o*- u. *p*-Nitrodiazobenzolsäure-*N*-methylester, F., Anal. *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1254, *E. Bamberger, A. Voss* 2 1257.
- Dinitro-2,5-methylanilin, Ueberf. in Amino-2-nitro-5-methylanilin *J. Pinnow, E. Koch* 3 2851.
- Dinitro-2,6-methylanilin, Bild. aus *o*-Nitro-diazobenzolsäure-*N*-methylester, F., Anal. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1257.
- Dinitro-3,5-methyltoluidin-2, Bild. aus *m*-Nitrodiazo-*o*-toluol-*N*-methylester, F., Anal. *E. Bamberger, C. Seitz* 2 1255.
- $\beta$ -Dinitro-methyltoluidin (F. 184.4-185.5°), Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. »Nitromethyltolynitr-

- amins von Pinnow, Nitroverb. u. Anal. ders. *J. Pinnow* 1 840.
- $\gamma$ -Dinitro-methyltoluidin (F. 158,5—159,5), Bild., Eig., Anal., Nitroverb. u. Anal. ders. Constitut. *J. Pinnow* 1 839.
- Dinitro-3,5-methyltoluidin-4, Bild. aus *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1258.
- Dinitro-1,5-naphtalin, Reduct. zu Naphtylendiamin-1,5 *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 773.
- Dinitro-1,8-naphtalin, Reduct. zu Naphtylendiamin-1,8 *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 775.
- Dinitro-2,4-phenol, Bild. aus *p*-Nitrophenol u.  $N_2O_3$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- Dinitro-*m*-phenylendiamin s. Diamino-1,3-dinitro-4,6-benzol.
- $\alpha, \alpha'$ -Di-nitrophenyl-pyridin ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Verb.), Darst., Eig., Anal., Reduct. *C. Paal, C. Demeler* 2 1501.
- Dinitro-3,5-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Dinitroso-dinitro- $\beta$ -naphtol, Bild., Eig., Anal. d. K-salzes *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1122.
- Dinitroso-resorcin, Einw. von Hydroxylamin *R. Nietzki, F. Blumenthal* 1 181.
- Dinitroso-trinitro- $\beta$ -naphtol, Bild., Eig., Anal., K-salz, Aethyläther *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1121.
- Di-*i*-nitroso-tropinon, Bild., Eig., Anal., Constitut., Chlor- u. Bromhydrat, Ag-salze, Verh. bei d. Reduct. u. Oxydat., Dibenzoylverb., Einw. von  $NH_2OH$  u.  $C_6H_5.NH.NH_2$  *R. Willstaetter* 3 2685, 2698.
- Di-*i*-nitroso-tropinon-oxim-Anhydrid (Tri-*i*-nitroso-tropin-anhydrid), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Benzoylverb. *R. Willstaetter* 3 2687, 2705.
- p,p*-Dinitro-stilben-*o,o*-disulfosäure, Darst., Eig., Anal., Salze, Vorh. gg. NaOH u. Reduktionsmittel, Ueberf. in *p*-Nitro-benzaldehyd-*o*-sulfosäure *A. G. Green, A. R. Wahl* 3 3100.
- Dinitro-stilbendisulfosäure von O. Fischer u. Hepp, Constitut. *A. G. Green, A. R. Wahl* 3 3101.
- Dinitro-Tetramethyl-*m*-phenyldiamin, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3119.
- Dinitro-3,5-*o*-toluidin, Bild. aus *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, C. Seitz* 2 1255.
- Dinitro-3,5-*p*-toluidin, Bild. aus *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1358.
- Dinitro-triphendioxazin, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Roehrig* 1 996.
- Dinitro-triphenylwismuth-Dinitrat s. Phenyl-di-nitrophenylwismuth-Dinitrat.
- Di-*o*-anthyl-mesitylen, Bild., Eig., Anal. *H. Weil* 2 1286.
- Dioxyäthylamin (Diäthanolamin) Darst. d. Nitrates, Au- u. Pt-salzes, Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 812; Darst., Eig., Anal., Salze, Tribenzoylverb., Ueberf. in Morpholin *L. Knorr* 1 916; Opt. Constanten ders. 2 1492.
- $\beta$ - $\beta$ -Dioximino-bernsteinsäure-Diäthylester, Darst., Eig., Anal., Oxyd. dch. salpetrige Säure *W. Beckh* 1 154.
- Dioxobernsteinsäure-Diäthylester, Einw. von Hydroxylamin *W. Beckh* 1 154.
- symm.*-Dioxy-aceton, Darst. aus Dioxyaceton-oxim, Eig., Anal., Polymerisations- bez. Anhydrysations- Prodd., Ueberf. in Glycerosazon, Bisulfidverb., Reduct. zu Glycerin *O. Piloty* 3 3164.
- symm.*-Dioxy-aceton-Oxim, Bild. aus *tert. i*-Butylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin u. aus Glycerose, Eig., Anal., Ueberf. in Glycerose-osazon, Einw.

- von Säuren, Reduct. *O. Piloty, O. Ruff* 2 1662; Reduct. zu Aminoglycerin *dies.* 2 2061; Umwandl. in Dioxyaceton *O. Piloty* 3 3161.
- Dioxy-3',4'-benzal-Indandion, Bild., Eig., Anal., Diacetylverb., Methylenäther, Monomethyläther u. Acetylverb. dess., Constitut., farb. Eig. *St. v. Kostanecki* 2 1185.
- Dioxybenzoyl-benzoösäure, Bild. aus Fluoresceinchlorid *Rich. Meyer, A. Conzetti* 1 970.
- Di-oxybenzyl-dihydrotetrazin, Bild., Eig., Anal., Einw. von HCl, Tetracetylverb. *A. Pinner, Goebel* 2 1890.
- Dioxy-brom-naphtoflavon-Methylenäther, Bild., Eig., Anal. *G. Ullmann* 2 1470.
- Dioxy-*i*-camphoronsäure, Bild., Ueberf. in d. *trans*-Lactonsäure d. Dimethyl-oxy-tricarballylsäure *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1960.
- Dioxychinon-dioxim, Ueberf. in Diamino-resorcin *F. Kehrman, G. Betsch* 2 2102.
- Dioxy-chinoxaline, Bild. aus *o*-Diaminen u. Oxalester, Constitut. *Rich. Meyer* 1 768.
- Dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlorxanthin), Bild. aus Diäthoxy-2,6-chlor-8-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Chlorcaffein *E. Fischer* 2 2236.
- Dioxy-3,4-cumaranon, Condensat. mit Zimmtaldehyd *R. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2951.
- $\beta$ -Dioxy-dihydrocampholensäure, Darst., Eig., Anal., Oxydat. *F. Tiemann* 1 247.
- $\beta$ - $\delta$ -Dioxy-dihydrocampholensäure, Bild. aus ihrem Lacton, Eig., Oxydat. *F. Tiemann* 1 411.
- Dioxy- $\beta$ -dinaphtyl-disazo-benzol, Bild., Eig., Anal., Acetylverb., Verh. gg. conc. Schwefelsäure bei d. Oxydat. u. Reduct., Constitut., Ident. mit d. Acetyl-anilino-benzol-azo-naphtol von *O. Fischer u. E. Hepp O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2660.
- Dioxy-3,3'-flavon, Darst., Eig., Farbkk. *J. Bruell, P. Friedländer* 1 300.
- Dioxy-3',4'-flavon, Bild. aus Ketcumaran u. Protocatechualdehyd, Eig., Anal. *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1082.
- Dioxy-1,2-naphtalin, Bild. aus Di- $\beta$ -naphtochinon, Acetylverb. *H. Wichelhaus* 2 2201.
- Dioxy-naphtalin-oxyd, Bild., Eig., Anal., Tetraacetylverb. *H. Wichelhaus* 2 2201.
- Dioxy-naphtochinoxaline. Naphtylen-1,2-oxamid.
- Dioxy-naphtoflavon, Bild., Eig., Anal. *G. Ullmann* 2 1469.
- Dioxy-naphtoflavon-Methylenäther, Bild., Eig., Anal. *G. Ullmann* 2 1469.
- Dioxy-1,2-naphtyläther, Bild., Eig., Acetylverb. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2567.
- Dioxy-1,4-naphtyläther, Bild., Eig., Anal. d. Diacetylprod. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2566.
- Dioxy-phenanthren (aus Methylmorphimethin) s. Morphol.
- p*-Dioxy-phenyläther, Bild., Eig., Anal. *C. Haussermann, E. Bauer* 1 738.
- Dioxy-2,3-phenyl-Dioxy-1,2-naphtyl-Aether, Bild., Eig., Anal., Tetraacetylprod. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2567.
- Dioxy-2,3-phenyl-Dioxy-1,4-naphtyl-Aether, Bild., Eig., Anal., Tetracetyl- u. Tetrabenzoyl-Prod., Destillat. m. Zn-staub *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 2 1464, 3 2565.
- Dioxy-1,4-phenyl-Naphtol-Aether, Bild., Eig. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2568.
- symm.*-Dioxy-*i*-propylamin, Bild. aus *symm.*-Dioxyaceton-oxim, Chlor-

- hydrat u. Anal. dess. *O. Piloty, O. Ruff* 2 1665.
- Dioxy-2,6-purin (Xanthin), Constitut. *E. Fischer* 1 553; Bild. aus Diäthoxy-2,6-chlor-8-purin, *Eig., Anal., Identificir. m. natürl. Xanthin ders.* 2 2235; Bild. aus Guanin, *Anal. ders.* 2 2253; Verss. zur Bild. von — aus HCN (nach *Gautier*) *ders.* 3 3131.
- Dioxy-6,8-purin, Bild., *Eig., Anal., Methylin. E. Fischer, Ach* 2 2218.
- $\alpha, \alpha$ -Dioxy-sebacinsäure, Bild., Oxydat. zum Doppelaldehyd. Korksäure *A. v. Baeyer* 2 1962.
- Dioxy-sparteïn, Bild., *Eig., Ueberf. in d. Base C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. Ahrens* 1 196.
- Dioxy-3,4-styrol s. Vinyl-brenzcatechin.
- Dioxy-toluchinoxalin, Bild. aus *o*-Tolylendiamin-1,3,4 u. Oxalester, *Eig., Constitut. Rich. Meyer* 1 768.
- Dioxy-3,6-xanthon, Bild., *Eig., Anal., Verh. gg. Na-amalgam Rich. Meyer, A. Conzatti* 1 971.
- Dioxy-3,4-zimmtsäure s. Kaffeesäure.
- p*-Diphenol, Bild. aus *p*-Dianisyl, *Eig., Verh. gg. conc. Salpetersäure A. Gillmeister* 3 2849.
- Di-phenoxyäthyl-amin (Imino-diäthylenphenyläther), Ueberf. in Dibromdiäthylamin-bromhydrat *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 810.
- Diphenyl, Bild. aus Nitrosoacetanilid u. Benzol *E. Bamberger* 1 368.
- Diphenyl-acetaldehyd, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 950.
- Diphenylacethydrazid, Bild., *Eig. Anal. A. Pinner, A. Goebel* 2 1889.
- Diphenylacethydrazidin, Bild., *Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dibenzyltriazol A. Pinner, A. Goebel* 2 1887.
- symm.*-Diphenyl-äthenylamidin, Bild. aus Vinyliden-oxanilid, *Eig., Anal., Pikrat, Permanganat, Nitrit H. v. Pechmann* 3 2792, 2879.
- Diphenyl-anilino-thiobiazolin, Bild., *Eig., Anal., HCl-salz u. Anal. dess., Ueberf. in d. Verb. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S M. Busch, H. Ridder* 1 852.
- $(\alpha, \alpha)$ -Diphenyl-*di-p*-amino-benzylsulfid s. *p*-Diamino-dibenzhydrysulfid.
- Diphenyl-diamino-chinoxalin, Bild., *Eig., Anal. R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 540.
- Diphenyl-benzoyl-tetrazoliumchlorid (Phenylketo-diphenyl-tetrazoliumchlorid), Bild., *Eig., Anal., Hydrazon E. Wedekind* 3 2998.
- Diphenyl-bromäthenylamidin, Bild., *Eig. H. v. Pechmann* 3 2793.
- Diphenyl-amino-phendihydrotriazin, Bild., *Eig., Anal., Acetyl-u. Benzoyl-Derivat, Diazotir. u. Kuppel: mit  $\beta$ -Naphthol u. Resorcin, Sulfosäuren E. Noetting, F. Wegelin* 3 2596.
- Diphenyl-disazo-tetramethyldiaminobenzidin s. Tetramethyldiaminobenzidin-disazo-benzol.
- Diphenyl-dihydrotriazol (früher Dibenzimidin), Darst., *Eig., Anal., Salze, Diäcetylverb., Spalt. dch. HCl A. Pinner* 2 1876.
- Diphenyl-diketo-dihydropyrrolcarbon-säure-äthylester, Bild., *Eig., Anal., Na-salz, Anal. dess., Einw. von Hydroxylamin, 2 isomere Oxime, 2 isomere Nitroverb., Anal. ders. R. Schiff, C. Bertini* 1 602.
- Diphenyl-diketo-dihydropyrrol-dicarbon-säure-monoäthylester, Bild., *Eig., Anal. R. Schiff, C. Bertini* 1 604.
- $\alpha$ -Diphenyl-hydrazin, Einw. auf Acetessigsäure-u. Benzoylessigsäure-Äthylester *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3008.
- Diphenyl-indon, Darst., Ueberf. in eine isomere Triphenylacrylsäure, Bild. aus Triphenylacrylsäure und

- aus *o*-Diphenylvinyl-benzoësäure V. Meyer, H. Weil 2 1281.
- Diphenyl-itaconsäure-Diäthylester. Darst., Eig., Condensat. mit Benzaldehyd H. Stobbe 1 94.
- Diphenyljodinium-salze, Chlorid, Bild. aus Phenyljodidchlorid u.  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Doppelsalz mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  u.  $\text{PtCl}_4$ . — Bromid, Bild., Eig. C. Willgerodt 1 56.
- Diphenyl-methan, Absorpt. elektr. Schwingung. P. Drude 1 951; Bild. aus Desoxybenzoin C. Engler, J. Grimm 3 2923.
- Diphenyl-oxäthylaminbasen, Eig. d. Chlorhydrate d. — E. Er-lenmeyer jun. 2 1525; Bild. aus Benzaldehyd u. Glykocoll bez. Benzylamin ders. 2 1527; Bild. aus Benzaldehyd u. Glykocoll bez. Asparaginsäure, Lencin u. Tyrosin ders. 3 2896.
- Diphenyl-phosphorsäure, Bild. aus Phenol u.  $\text{POCl}_3$ , Eig., Anal. W. Autenrieth 2 2373.
- $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-piperidin, Bild., Eig., Anal., Salze C. Paal, C. Demeler 2 1503.
- $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl-pyridin, Ident. nach versch. Verf. gewonnener Prodd., Nitrit., Reduct. zu  $\alpha, \alpha'$ -Diphenylpiperidin C. Paal, C. Demeler 2 1499.
- Diphenyl-pyrroldicarbonsäure-Diäthylester, Bild. aus Dibenzoyl-bernsteinsäureäthylester, Eig. C. Paal, F. Haertel 2 1993.
- Diphenyl-tetraamino-benzol s. Diamino-1,5-diphenylamino-2,4-benzol.
- Diphenyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron, Darst., Eig., Anal., Mol.-Gew., Umandl. in Dibenzal-aceton P. Petrenko-Kritschenko, D. Plotnikoff 3 2801.
- Diphenyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron-dicarbonsäure, Bild., Eig., Umandl. in Diphenyl-tetrahydro- $\gamma$ -pyron P. Petrenko-Kritschenko, D. Plotnikoff 3 2802.
- Diphenyl-tetrazol, Bild. aus Guanazylbenzol, Nitro-prodd. F. Wedekind 1 450.
- Diphenyl-tetrazolin, Bild. aus Formylphenylhydrazin, Eig., Anal. E. Banberger, Voss 2 1263; Zur Bild. aus Phenylhydrazin,  $\text{CHCl}_3$  + alkoh. KOH; Entgegn. an Brunner und Leins S. Ruhemann 3 2869.
- Diphenyl-thiophen, Bild. bei der Einw. von S auf Zimmtsäurediäthylester E. Baumann, E. Fromm 1 111.
- Diphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild. aus phenylsulfocarbamins. Anilin M. Busch, H. Ridder 1 846; Ueberf. in Diphenyl-anilino-thiobiazolin, Constitut. dies. 1 852.
- o*-Diphenylvinyl-benzoësäure, (Isomere Triphenylacrylsäure), Bild. aus Diphenylindon, Eig., Anal., Ident. mit d. Triphenylmilchsäure von Dahl, Rückverwandl. in Diphenylindon V. Meyer, H. Weil 2 1283.
- Diphenylwismuthjodid, Bild., Eig., Anal., Spalt. A. Gilmeister 3 2843.
- Diphtalaldehydhydrazonsäureanhydrid, Bild., Eig., Anal. S. Gabriel, G. Eschenbach 3 3024 Anm.
- Diphtalyl-äthan, Darst., Eig., Anal., K-salz V. Kaufmann 1 386.
- Diphtalyl-äthen (Indenigo), Darst., Eig., Anal. V. Kaufmann 1 386.
- Dipicolinsäure, Bild. aus Di-aminophenyl-pyridin, Eig., Anal. d. Agsalzes C. Paal, C. Demeler 2 1502.
- Dipiperidein, Bild. dch. Elektrolyse von Nitrosopiperidin, Eig., Anal., Identificir. mit d. früher als Dipiperidyl beschr. Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ , Benzoylverb., Reduct. F. B. Ahrens 1 534.
- Dipiperidyl (Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$ ) s. Dipiperidein.

- Dipropionyl-mesitylen, Bild. aus Mesitylen u. Acetomesitylen, Eig., Anal. *H. Weil* 2 1285.
- Dipropylamino-acetal, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Jodmethylat, Jodpropylat *R. Stoermer, F. Prall* 2 1510.
- Dipropylamino-acetaldehyd, Chlorhydrat, Au- u. Pt-salz, Semicarbazon, Eig. u. Anal. ders. *R. Stoermer, F. Prall* 2 1511.
- Di-*i*-propylamin, Geschw. d. Umsetz. mit d. Nitrobrombenzolen *N. Menschutkin* 3 2968.
- Dipropylketon, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Verh. gg. Benzaldehyd, Vergl. mit Diäthylketon *D. Vorländer* 2 2262.
- Di-*p-i*-propylphenyl-oxy-kyanidin, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2009.
- Di-*p-i*-propylphenyl-tetrazin, Bild., Eig., Anal. *J. Colman* 2 2011.
- Di-*p-i*-propylphenyl-triazol, Bild., Eig., Anal. *J. Colman* 2 2011.
- Dipropyl-4-phenyl-1-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 847.
- Dipulvinsäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 2 1984.
- Diresorcin, Bild. aus *m*-Phenylen-diamin *J. Meyer* 3 2569.
- Dissociation, Association od. —? Erwider. an *H. Crompton* u. *L. Traube* *H. Jahn* 3 2982.
- Dissociation, Elektrolytische, Zur Theorie d. — *H. Jahn* 3 2983.
- Dissociation, Hydrolytische, Theoret., Hydrolyse anorgan. Salze ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) *H. Ley* 2 2192.
- Dithiänyl-äthan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2038, 2041.
- Dithiänyl-äthylen (Thiophenstilben), Bild., Eig., Anal., Addit. von *Br* *A. Nahke* 2 2041.
- Dithiänyl-*m*-aminophenyl-methan, Bild., Eig., Sn-doppelsalz, Eig. u. Anal. d. Chlorhydrats, Nitrats, Pt-salzes u. d. Acetylverb. *A. Nahke* 2 2034.
- Dithiänyl-*o*-aminophenyl-methan, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates u. d. Acetylverb. *A. Nahke* 2 2036.
- Dithiänyl-*p*-aminophenyl-methan, Bild., Eig., Anal. von Salzen u. d. Acetylverb. *A. Nahke* 2 2035.
- Dithiänyl-*m*-, *o*- u. *p*-aminophenyl-methan-trisulfosäure, Basalze, Bild., Eig., Anal. d. *m*- u. *p*-Derivates *A. Nahke* 2 2037.
- Dithiänyl-brom-äthan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2042.
- Dithiänyl-chlor-äthan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Dithiänyl-äthylen *A. Nahke* 2 2041.
- Dithiänyl-chlor-äthylen, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2042.
- Dithiänyl-dibrom-äthan (Thiophenstilben-dibromid), Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2042.
- Dithiänyl-dichlor-äthan, Bild., Eig., Anal., Einw. von  $\text{KOH}$  *A. Nahke* 2 2042.
- Dithiänyl-heptan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2039.
- Dithiänyl-*m*-nitrophenyl-methan, Reduct. *A. Nahke* 2 2034.
- Dithiänyl-*m*-nitrophenyl-methan-trisulfosäure, Ba- u. Cu-Salz, Eig. u. Anal. ders. *A. Nahke* 2 2034.
- Dithiänyl-propan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2039.
- Dithiänyl-*m*-tolyl-methan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2038.
- Ditriazol, Bild. aus Cyanohydrizin, Eig. *E. L. Rinman* 2 1194.
- ps*-Divaleryl-*o*-cyan-benzoylcyanid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Cyan-4-*i*-butyl-3-*i*-carbostyryl *J. N. Lehnkuhl* 1 895.
- Di-valeryl-mesitylen, Bild., Eig., Anal. *H. Weil* 2 1286.

- Divaricatsäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 364.
- Doppelaldehyd d. Korksäure s. Korksäure, Doppelaldehyd d. —.
- Doppelsalze, Auffass. als Mol.-Verbb. *W. Meyerhoffer* 2 1805; Löslichk. u. Zersetzlichk. von — in Wasser *E. Rimbach* 3 3073.
- Drehung, Optische, Vergröss. dob. Uranyl nitrat + KOH *P. Walden* 3 2889.
- Drehrichtung, Optische — d. Asparaginsäure in wss. Lsgg. *E. P. Cook* 1 294.
- Druck, Osmotischer, Einfluss d. Molekular-Associat. auf d. Erniedrig. d. Gefrierpunktes u. d. — — von Lsgg. *H. Crompton* 3 2720; Z. Theorie d. — — *H. Jahn* 3 2983.
- Dulcitol, Einw. von Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2511.
- v*-Durol, Darst. aus festem Durol, Ueberf. in *v*-Durolcarbonsäure *V. Meyer, W. Mols* 2 1278.
- i*-Durolcarbonsäure, Verh. bei d. Verester. nach *E. Fischer V. Meyer W. Mols* 2 1230.
- v*-Durolcarbonsäure (Prehnitocarbonsäure), Darst. aus *v*-Durol, Eig., Anal. d. Ag-salzes, Methyl ester, Amid u. Eig. ders. *V. Meyer, W. Mols* 2 1279.
- α*-*i*-Durylsäure, Nichtbild. bei d. Destillat. d. Mesityl glyoxylsäure *V. Meyer, W. Mols* 2 1274.
- Dysprosium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- E.**
- Egonin, Constitut., Pyrrolk. *R. Willstätter* 1 732, 3 2695.
- Egoninsäure, Pyrrolk. *R. Willstätter* 1 733.
- Edelmetalle, Trenn. von As, Sb, Bi dob. unterphos. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *L. Vanino* 2 2001.
- Eisenchlorid, Sublimirtes, Verwend. zu organ. Synthesen *M. Nencki* 2 1766.
- Eiweisskörper, Jodderivate *A. Liebrecht* 2 1824; Einwirk. d. Halogene *F. G. Hopkins* 2 1860; Classificat., Definit. d. — *A. Wróblewski* 3 3047; Bemerk. z. Classificat. d. — dch. Chittenden *ders.* 3 3052 Anm.
- Elastine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Elektrische Entladung, Synthesen mittels d. dunklen — *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 135.
- Elektrolytische Zersetzung wss. Lsgg. *W. Nernst* 2 1547.
- Element von K. J. Bayer, Litt. über d. — *Cl. Winkler* 1 13.
- Elementar-Analyse, Ausföhr. unter Druck in d. Autoclave *W. Hempel* 1 202; nach gasanalytischer Methode *N. Zuntz, J. Frentzel* 1 380; (speziell der Brennstoffe) in der Berthelot'schen Bombe *K. Kroeker* 1 605; Vereinfach. d. — organ. Verbb. *M. Dennstedt* 2 1590; 3 2861; App. zur N-Bestimm. in d. organ. — *O. Bleier* 3 3124.
- Elemente, Relative Häufigkeit d. Vork. d. einzelnen — an d. Erdoberfläche (nach Clarke) *Cl. Winkler* 1 7.
- Emodin, Vork. in Flechten *O. Hesse* 1 365; Nicht-Vork. in Nephromium lusitanicum *ders.* 2 1989.
- Enzyme, Natur d. — *A. Wróblewski* 2 2289; Classificat., Definit., Wirk. *ders.* 3 3048.
- Enzyme, Peptische, Wirk. auf Hefe *E. Buchner, R. Rapp* 3 2670.
- Erbium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Erdöl, Entst. d. — *C. Engler* 2 2358; schwersiedendes — aus Java, Verh. in d. Hitze *ders.* 3 2913.
- Erdölgase, Vork. von CO in — *C. Engler, J. Grimm* 3 2924.
- Essigsäure, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. bei d.

- Zers. von Fibrin dch. Streptococcon, Anal. d. Ag-salzes *O. Emmerling* 2 1865.
- Essigsäure-äthylester, Titrimetr. Bestimm. neben Aethylalkohol *B. Kuriloff* 1 741; Einw. von salzs. *mp-Toluylerdiamin*, freiem u. salzs. Anilin *St. Niementowski* 3 3070, 3071.
- Essigsäureäthylester-*o*-benzoesäuresulfimid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1267.
- Essigsäure-cerylester, Bild., Eig., Verseif.-zahl, Formel *R. Henriques* 2 1418.
- Essigsäure-ester, Einw. auf freies u. salzs. Anilin *St. v. Niementowski* 3 3071.
- Essigsäuremethylester-*o*-benzoesäuresulfimid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1267.
- Essigsäure-pentylester, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — *N. Menshutkin* 3 2788.
- Ester, Einw. auf aromat. Mono- u. Di-Amine *St. v. Niementowski* 3 3071; Einw. von Anilin *C.A. Bischoff* 2 2320.
- Esterificationsgeschwindigkeit aliph. Alkohole *N. Menshutkin* 3 2783.
- Estersäuren, Gesetzmässigkeit bei d. Bild. unsymm. aliph. — *R. Anschütz* 3 2652.
- Evernsäure, Vork. *O. Hesse* 1 364.
- Explosionscapillaren vgl. *O. Bleier* 1 700.
- Extractionsapparat zum Extrahiren von Flüssigk. *E. Diepolder* 2 1797.
- F.**
- Färbung, Künstliche — von Kristallen d. Haloidsalze d. Alkalimetalle dch. K- oder Na-Dampf *F. Giesel* 1 156; *F. Kreutz* 1 403.
- Farbstoffgruppe aus Anhydrobisdiketohydrinen *C. Liebermann* 3 3157.
- Fehling'sche Lösung, Verh. von mit Säuren fast neutralisirt. — *M. Jovitschitsch* 3 2431; vgl. auch *M. Siegfried* 3 3133; Theoret., Entgeg. an Jovitschitsch *J. E. Gerock* 3 2365.
- Fette, Prodd. d. Druckdestillat. thierisch. u. pflanzl. — *C. Engler* 2 2359; *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2365.
- Fettsäuren, Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcon *O. Emmerling* 2 1864.
- Fettsäurenitrile, Nachweis in d. Destillat.-prodd. des schottischen Schieferthoeröles 3 2751.
- Fibrin, Zers. dch. Streptococcon *O. Emmerling* 2 1863.
- Fischthran, Selbstpolymerisat. d. Druckdestillate d. — *C. Engler* 2 2363.
- Flavon (Phenyl- $\gamma$ -benzopyron, Benzal-cumaranon), Bild., Eig., Anal., Constitut. *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1082.
- Flavonderivate, Bild., Constitut. *J. Brüll, P. Friedländer* 1 297; *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1077; *G. Ullmann* 2 1466; *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2150; vergl. auch *St. v. Kostanecki* 2 1133; *St. v. Kostanecki, L. Laczowski* 2 2138; *R. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2947.
- Flüssigkeiten, Hydroxylhaltige —, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 941.
- Flüssigkeiten, Homogene —, Molekulargewichtsbestimm. *I. Traube* 1 265.
- Fluoresceinchlorid, Verh. beim Schmelzen mit NaOH *Rich. Meyer, A. Conzetti* 1 970.
- Fluoroxyjodate, Bild., Eig., Anal. d. K-, Na- u. NH<sub>4</sub>-salzes *R. F. Weinland, O. Lauenstein* 1 866.
- Fluorwasserstoffsäure, Einw. auf Jodsäure, Jodate, KJO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub>,

- KClO<sub>3</sub> u. KBrO<sub>3</sub> *R. F. Weinland, O. Lauenstein* 1 866.
- Formaldehyd, Synthese von — dech. Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von CO u. H *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Condensat. mit Nitromethan u. Nitrobrommethan *L. Henry* 2 2207; Ueberf. in Glyoxalosazon *H. v. Pechmann* 3 2460; Einw. auf Säuren u. Alkohole d. Zuckergruppe *K. Weber, B. Tollens* 3 2510, 2518; Synthese d. Glycerins aus —, Theorie d. Bild. von Glucose u. Fructose aus — *O. Piloty* 3 3161, 3168.
- Formamid, Synthese dech. Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von CO u. NH<sub>3</sub> *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138; Condensat. mit *o*-Aminophenol u. *mp*-Toluyldiamin-chlorhydrat *St. v. Niementowski* 3 3064.
- Formamidin-diazoamido-ameisensäureäthylester, Bild., Eig., Addit. von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> *J. Thiele, W. Osborne* 3 2868.
- Formamidin-diazoamido-formamid, Bild., Eig., Addit. von H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Reduct. *J. Thiele, W. Osborne* 3 2868.
- Formazyloxyd, Darst., Eig., Ueberf. in Cyan-diphenyl-tetrazolumchlorid *E. Wedekind* 3 2995.
- Formazyle (Azidine), Bild., Constat. *A. Pinner* 2 1872.
- Formazylmethan, Darst., Eig., Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ggw. v. alkohol. HCl *E. Wedekind* 3 2998.
- Formazyilverbindungen, Farbe d. Lsg. in conc. Schwefelsäure *E. Wedekind* 3 2995 Anm.
- Formylchlorid, Synthese dech. Einwirk. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von CO u. HCl *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138.
- Formyl-phenylhydrazin, Umwandl. in Diphenyltetrazolin *E. Bamberger, Voss* 2 1263.
- Fortschritte d. Agriculturohemie, in d. letzten 25 Jahren *M. Maercker* 1 464.
- Fructose, Theorie d. Bild. von — in d. Pflanzen *O. Piloty* 3 3168.
- Fumaräthylestersäure, Bild. aus Fumarsäure, Eig. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651.
- Fumarsäure, Bild. aus *d*-Chlor-*l*-Chlor- u. *l*-Brom-Bernsteinsäure. *P. Walden* 3 3148.
- Fumarsäure-superoxyd, Verb. gg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl *L. Vanino* 2 2005.
- Fural s. Furfural.
- Furfural-indandion, Bild., Eig., Anal. *St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2142.
- Furfuro-benzidin, Bild., Eig., Anal. *R. Ehrhardt* 2 2014; vgl. auch *H. Schiff* 2 2302.
- Furfuro-dianisidin, Bild., Eig. *R. Ehrhardt* 2 2015.
- Furfuroide, Vergäbr. d. — *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2580 Anm.
- Furfurol, Quantit. Best. dech. Uebf. in d. Semioxamazon, Eig., Anal. d. letzt. *W. Kerp, K. Unger* 1 590; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 951; Condensat. mit Benzidin, *o*-Tolidin, Dianisidin, *p*-Phenetidin *R. Ehrhardt* 2 2012 vergl. auch *H. Schiff* 2 2302), — mit Phenyl-, *o*- u. *p*-Tolyl-Hydroxylamin *R. Ehrhardt* 2 2016.
- Furfurol-Aethylenthionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, P. Graents* 1 1013.
- Furfurol-methylisoxazolon (Methyl-furfural-isoxazolon), Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1340.
- Furfuro-*p*-phenetidin, Bild., Eig., Anal. *R. Ehrhardt* 2 2015.
- Furfuro-phenylazoxim, Bild., Eig., Anal. *R. Ehrhardt* 2 2017.
- Furfuro-*o*-tolidin, Bild., Eig., Anal.

- R. Ehrhardt* 2 2013; vgl. auch *H. Schiff* 2 2302.
- Furfuro-*o*-tolylazoxim, Bild., Eig., Anal. *R. Ehrhardt* 2 2018.
- Furfuryl-dimethoxy- $\gamma$ -benzopyron, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2155.
- Furfuryl-methoxy- $\gamma$ -benzopyron, Darst., Eig., Anal. *J. Brüll, P. Friedländer* 1 302.
- Fuselöl, Basen im — *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 224.
- G.
- Gadolinium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Gährung, Prod. d. — d. frischen Grases *O. Emmerling* 2 1869.
- Gährung, Alkoh. — ohne Hefezellen *E. Buchner* 1 117, 1110; Gährwirk. d. durch ein Chamberland-Filter filtrirt. Presssaftes *E. Buchner, R. Rapp* 3 2668; vergl. auch *A. Stavenhagen* 3 2422, 2963; *R. Neumeister* 3 2968; *M. v. Massassin* 3 3061.
- Gährung, Aethylalkoholische, dch. *Mucor racemosus* *O. Emmerling* 1 454.
- Gährung, Butylalkoholische, dch. d. *bacillus butylicus* (Fitz) *O. Emmerling* 1 451.
- Gallacetophenon, Ueberf. in eine Triacetylverb. *R. Löwy* 2 1465.
- Galactan, Vork. im Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2576.
- Galactose, Darst. aus Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2575; Abbau zur Lyxose *A. Wohl, E. List* 3 3101.
- d*-Galactosoxim, Darst., Eig., Uebf. in Pentacetylgalactonsäurenitril *A. Wohl, E. List* 3 3103.
- Gallenfarbstoff, Darst. aus Gallensteinen, Ueberf. in Biliverdinsäure *W. Küster* 2 1832.
- Gallium, Zur Geschichte d. — *Cl. Winkler* 1 13.
- Gallediacetophenon, Darst. unt. Verwend. von sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *W. Nencki* 2 1767.
- Gallussäure, Condensat. mit Brenzcatechin *E. Noetting, Alfr. Meyer* 3 2591.
- Gas-Abmessung, 4 neue Methoden d. —: Neue Compensationsmethode, Modificat. d. Verf. von *Pettersson*, Bestimm. d. Druckes bei wechselnd. Vol., mittels Gasmessröhren mit Reserveräumen *O. Bleier* 3 2753; Neue Methode d. absol. — (Messen d. absol. Gasvolums) *ders.* 3 3123.
- Gasanalyse, Apparate f. d. techn. — *O. Bleier* 1 697.
- Gasanalytische Apparate s. Apparate, Gasanalytische.
- Gasburette, Verbesserte — *O. Bleier* 2 1209.
- Gase, Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. von — dch. Flüssigk. *V. Meyer, E. Saan* 2 1935.
- Gasmessröhren mit Reserveräumen *O. Bleier* 3 2753.
- Gasmotoren, Verbrenn. d. Leuchtgases in — *F. Haber, A. Weber* 1 145.
- Gasverschluss, Automat. — beim Absperrn d. Wasserleit. *H. Michaelis* 1 232.
- Gasvolumen, Messen d. abs. — *O. Bleier* 3 3123.
- Gefrierpunkt, Einfluss d. Molekular-Associat. auf d. Erniedrig. d. — u. d. osmot. Druck von Lsgg. *H. Crompton* 3 2720.
- Gelatine, Absorpt. elektr. Schwingung. in wss. Lsg. *P. Drude* 1 963.
- Germanium, Zur Geschichte d. — *Cl. Winkler* 1 15.
- Gerüstsubstanzen, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Gleichgewichtslehre, Anwend. d. chem. — auf complexe anorgan. Verb. *W. Meyerhoffer* 2 1804.
- Globuline, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3047.

- α-Glucoheptonsäure-lacton, Einw. von Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.
- Glucose, Bild. von inact. Milchsäure aus — dch. *Bacillus mycoides* *O. Emmerling* 2 1870; Vergl. d. Reduct. von Fehling'scher Lsg. mittels — mit d. dch. Dioxyaceton, Theorie d. Bild. in d. Pflanzen *O. Piloty* 3 3163, 3168.
- Glutarsäure, Bild. aus *cyclo-Pentan* *W. Markownikoff, Kaschirin* 1 975; Bild. aus Sedanon- u. Sedanol-Säure, Eig., Anal., Ba-salz *G. Ciamician, P. Silber* 2 1426, 1432.
- Glycerin, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. aus Dioxyaceton, Neue Totalsynthese, Ueberf. in d. Tribenzoylverb. *O. Piloty* 3 3167.
- Glycerinaldehyd, Theorie d. Bild. von — aus Formaldehyd u. d. Vereinig. mit Dioxyaceton zu Fructose *O. Piloty* 3 3168.
- Glycerose, Uebf. in symm. Dioxyaceton-Oxim *O. Piloty, O. Ruff* 2 1663.
- Glycerosazon, Bild. aus symm. Dioxyaceton-oxim, Eig. *O. Piloty, O. Ruff* 2 1662; Bild. aus Dioxyaceton, Eig., Anal. *O. Piloty* 3 3165.
- Glykogen, Einw. von *Bacillus mycoides* *O. Emmerling* 2 1870.
- Glykokoll, Einw. auf Cholsäure- u. Oxalsäure-Ester *W. Kerp, K. Unger* 1 580.
- Glykol, Abscheid. aus wss. Lsg. *L. Knorr* 1 912.
- Glykolaldehyd, Darst., Uebf. in Glykoldimethylacetal, Nicht-Bild. von Glykosiden bei Einw. alkoh. HCl *E. Fischer, G. Giebe* 3 3055.
- Glykoldimethylacetal, Darst., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3055.
- Glykolimidohydrin s. Glykolsäureamid, isomeres.
- Glykolsäureamid, Isomeres —, (Glykolimidohydrin), Bild., Eig., Anal. *W. Eschweiler* 1 1001.
- Glykolsäurenitril, Uebf. in Glykolsäureamid u. ein Isomeres dess. *W. Eschenbach* 1 1001.
- Glykoproteide, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Glykosylkaffeosäure s. Kaffeegerbsäure.
- Glyoxal, Uebf. in Glyoxim-N-phenyläther u. Rückbild. aus letzterem *H. v. Pechmann* 3 2462, 2875.
- Glyoxal-p-Bromphenyl-osazon, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2877.
- symm. Glyoxal-Methyl-phenyl-osazon, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2877.
- Glyoxal-Osotetrazon, Bild., Eig., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2461.
- Glyoxal-Phenylosazon, Bild. aus Formaldehyd, Eig., Anal., Oxydat. zu Glyoxal-Osotetrazon *H. v. Pechmann* 3 2460; Bild. aus Glyoxim-N-phenyläther, Eig., Anal. *ders.* 3 2877.
- Glyoxim-N-di-p-bromphenyläther, Bild., Eig., Anal., Einw. v. alkoh. KOH *H. v. Pechmann* 3 2463, 2876.
- Glyoximhyperoxyd-dicarbon-säure-Diäthylester, Darst., Eig., Anal., Constitut., NH<sub>4</sub>-salz *W. Beckh* 1 155.
- Glyoxim-N-phenyläther, Bild., Eig., Anal., Constitut., Spalt. dch. SS., alkoh. KOH in Hydrazine, Umlager. in Oxanilid, Uebf. in Vinyliden-oxanilid *H. v. Pechmann* 3 2462, 2791, 2871.
- Glyoxyl-i-buttersäure (Dimethyl-2-butanon-3-al-4-säure), Bild., Eig., Anal., Salze, Bisphenylhydrazon u. Anal. dess. *M. Conrad, Kreichgauer* 1 859; Uebf. in β-Dimethyl-äpfelsäure u. in i-Butyrylformaldehyd *M. Conrad, Ruppert* 1 860.

- Gold, Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rh dch. unterphosphor. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L. Vanino 2 2001.
- Granatinbasen, Constitut. R. Willstätter 3 2697.
- Gras, Prodd. d. Gährung von frischem — O. Emmerling 2 1869.
- Guajakharzsäure, Diacetylverb., Constitut. J. Herzig, F. Schiff 1 379.
- Guajakreaction auf wirksame Diastase, Unsicherheit d. — B. Pawlewski 2 1313.
- Guanazylbenzol, Darst., Eig., Anal., Verh. bei d. Oxydat., Einw. v. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E. Wedekind 1 446.
- Guanazyl-radical, Definit. E. Wedekind 1 444.
- Guanidin, Bild. aus Amino-2-dioxy-6,8-purin E. Fischer 1 572; Bild. aus synthet. Guanin ders. 2 2253.
- Guanin s. Amino-2-oxy-6-purin.
- H.**
- Habilitationsschriften vgl. Katalog d. Bibliothek.
- Hämatin, Zus. von nach versch. Methoden dargestellt. —, Uebf. in Hämatoporphyrin W. Küster 1 105.
- Hämatinsäuren, Zwei- und dreibasische —, Darst., Anal. des Ca- u. Ag-salzes d. zweibas. W. Küster 1 107.
- Hämatomminsäure von Zopf, Bezieh. zur Hämatommsäure von Hesse O. Hesse 1 360, 2 1895.
- Hämatommsäure (von Hesse) Formel, Ester, Bezieh. zu d. Hämatommsäure, Hämatomminsäure u. Omminsäure von Zopf O. Hesse 1 360; Bericht d. Formeln ders. 2 1935.
- Hämatommsäure von Zopf, Bezieh. zur Hämatommsäure von Hesse O. Hesse 1 360, 2 1985.
- Hämatoporphyrin, Oxydat.-prodd., Darst. aus Hämatin W. Küster 1 105.
- Hämin von Cloëtta, Darst., Eig., Anal. W. Küster 1 107.
- Hämoglobine, Zur Synthese d. — W. Freyer 1 190; Classificat., Definit. A. Wróblewski 3 3048.
- Halogene, Bestimm. in organ. Verbb. M. Dennstedt 2 1590, 3 2861; Einw. auf globulinfreies Hühnereiweiß F. G. Hopkins 2 1860.
- Harmalin, Eig., Mol.-Gew., Oxydat. zu Harmin u. Harminsäure, Acetylprod., Methylir., Reduct. O. Fischer 3 2481.
- Harmin, Eig., Mol.-Gew., Bild. aus Harmalin, Einw. von CH<sub>3</sub>J, Reduct., Oxydat. zu Harminsäure O. Fischer 3 2481.
- Harminsäure, Bild. aus Harmin, Harmalin, Harmol, Nitro- u. Dichlor-Harmin, Eig. O. Fischer 3 2485.
- Harmol, Uebf. in Harminsäure, Oxydat. mit KMnO<sub>3</sub> O. Fischer 3 2486, 2489.
- Harn, Auftreten u. Nachweis von Nucleohiston im — A. Jolles 1 172.
- Harnsäure, Darst. aus ps-Harnsäure, Anal., Constitut. E. Fischer 1 560; Uebf. in Oxy-8-dichlor-2,6-purin u. Rückbild. aus diesem E. Fischer, Ack 2 2208; Uebf. in Tetramethylharnsäure E. Fischer 3 3009; Einw. von Formaldehyd C. Weber, R. Pott; B. Tollens 3 2514.
- ps-Harnsäure, Uebf. in Harnsäure E. Fischer 1 560.
- Harnsäure-Gruppe, Nomenclatur E. Fischer 1 556.
- Hefe, Veränder. d. — beim Aufbewahren, Verh. gg. sehr stark Zuckerod. Glycerin-haltige Bierwürzen E. Buchner, R. Rapp 3 2670.
- Hefepresssaft, Gährwirk. von bacterienfreiem —, Vergl. zwischen frisch bereitetem u. einige Tage altem —, Verh. nach Zusatz von K-arsenit, Trypsin, Papayotin, HCN, Messung d. Gährkraft, Darst., Einfluss d. Zeit, d. Temp., d. Arsenitzusatzes, d. Zuckerconcentrat., Pressäfte aus versch. Hefen. Vergl. mit d. Wirk.

- lebender Hefe *E. Buchner, R. Rapp* 3 2668; vgl. auch Gährung. alkoh. ohne Hefezellen, u. Zymase.
- Hefezellen, Alkohol. Gährung ohne —, s. Gährung. alkoh. — ohne Hefezellen.
- Helium, Geschichte, Vork., Charakteristik d. — *Ch. Winkler* 1 18.
- Hemimellithsaure-anilid, Bild., Fig., Anal. *C. Liebermann* 1 695.
- Heptan, Nachweis in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unt. Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen, Fig., Anal. *C. Engler, C. Schneider* 3 2920.
- Heptanaphthen-verbindungen, Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1217.
- cyclo-Heptanol-methylsäure s. Oxy-cycloheptan-carbonsäure.
- Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5 s. *s-a*-Oxyäthyl-adipinsäure.
- $\delta, \epsilon$ -Heptensaure (Hepton-2-säure-7), Bild., Fig., Anal., Salze, Uebl. in  $\delta$ -Oxy-heptansäure *Fr. Fichter, E. Gully* 2 2048.
- Hepton-2-säure-7 s.  $\delta, \epsilon$ -Heptensaure.
- $\delta$ -Heptolacton, Bild., Fig. *Fr. Fichter, E. Gully* 2 2049.
- ?-Heptylalkohol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- n*-Heptylalkohol, Geschwindigkeit d. Esterificat. *N. Menschulkin* 3 2788.
- n*-Heptylamin, Umsatz.-Geschw. m. Bromallyl *N. Menschulkin* 3 2778.
- n*-Heptylbromid, Verh. gg. alkoh. KOH *I. Welt* 2 1494.
- n*-Heptylen, Darst. aus Palmitinsäure-*n*-heptylester, Fig. Addit. von Brom *I. Welt* 2 1495.
- ?-Heptylen, Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thrans *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2367.
- Heptylendibromid, Bild., Fig. *I. Welt* 2 1495.
- Heptyliden (*n*-Amyl-acetylen), Bild., Fig. *I. Welt* 2 1495.
- n*-Heptyljodid, Verh. gg. alkoh. KOH *I. Welt* 2 1494.
- Heterocatenosysteme, Definit. *C. A. Bischoff* 3 3170.
- Heteroxanthin s. Methyl-7-dioxy-2,6-purin.
- Hexabromathan, Bild. aus Dijod-acetylen u. Tetrajodathan, Fig., Anal., krystallograph. Unters. *H. Biltz* 2 1208.
- symm.* Hexabrom-2,4,6-diazoamidotoluol, Bild., Fig., Anal. *A. Hantzsch, Schleissing* 2 2355.
- Hexachloräthan, Bild. aus Dijod-acetylen u. Tetrajodäthylen, Fig., Anal. *H. Biltz* 2 1208; Bild. bei d. Zers. von in CHCl<sub>3</sub> gel. NCl<sub>3</sub> *W. Hentschel* 2 1437.
- Hexachlor-azobenzol, Bild., Fig. *W. Hentschel* 3 2647.
- Hexachlor-azoxybenzol, Bild., Fig. *W. Hentschel* 3 2647.
- symm.* Hexachlor-2,4,6-diazoamidobenzol, Bild., Fig., Anal. *A. Hantzsch, Schleissing* 2 2355.
- Hexadien-2,4 ( $\beta^3, \beta^4$ -Hexin), Bild. aus Dibrom-2,5-hexan, Fig., Anal., Ueberf. in Tetrabrom-2,3,4,5-hexan *M. Schramm* 1 638.
- Hexahydrobenzanzilid, Bild. aus  $\beta$ -Hexahydrobenzophenon-oxim, Fig., Anal., Spalt. *W. Scharvin* 3 2863.
- Hexahydrobenzoesaure-chlorid, Darst., Fig., Anal., Ueberf. in Hexahydrobenzophenon *V. Meyer, W. Scharvin* 2 1941; Ueberf. in Hexahydropropiofenon *W. Scharvin* 3 2864.
- Hexahydrobenzophenon, Bild., Fig., Anal., Oximir. *V. Meyer, W. Scharvin* 2 1942.
- $\alpha$ -Hexahydrobenzophenon-Oxim, Bild., Fig., Anal. *V. Meyer, W. Scharvin* 2 1942; Constitut., Ueberf. in Benzoyl-hexamethylenamin *W. Scharvin* 3 2862.
- $\beta$ -Hexahydrobenzophenon-Oxim, Bild., Fig., Anal. *V. Meyer,*

- W. Scharvin 2 1942; Constitut., Ueberf. in Hexahydrobenzanilid W. Scharvin 3 2863.
- Hexahydrocinchomeronsäure, Zus. d. dch. Reduct. von Cinchomeronsäure erhalt. Säure, Spaltungsverss., Nitrosamin, Verh. beim Erhitzen mit conc. KOH W. Koenigs 2 1329.
- Hexahydrocinchomeronsäure, Umgelagerte —, Darst., Eig., Anal., krystallograph. Unters. d. HCl-salzes (Muthmann), Bromhydrat, Au-salz, Identif. mit umgelagert. Löffonsäure W. Koenigs 2 1329.
- Hexahydro-*i*-phenylessigsäure, Bild., Eig., Anal. E. Buchner 1 633; Bild., Ident. mit *cyclo*-Heptancarbonsäure ders. 2 1949.
- Hexahydrophthalsäure (Fumaröide—), Bild. aus  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure, Anal., Anhydrid, krystall. Untersuch. G. Ciancician, P. Silber 1 505.
- Hexahydropropioiphenon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg.  $\text{NH}_2\text{OH}$  W. Scharvin 3 2864.
- Hexahydropropioiphenon-Oxim, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ueberf. in Propionyl-hexamethylenamin W. Scharvin 3 2864.
- Hexahydrotoluol, Bild. bei Einw. von HJ auf Toluol, Heptansphtenchlorid, Kp., D., Ueberf. in Pentabromtoluol W. Markownikoff, Karpowitsch 2 1217.
- Hexamethylen, Oxydat. zu Adipinsäure W. Markownikoff 1 975; Umwandl. in Methylpentamethylen ders. 2 1217.
- Hexamethylen-Reihe, Bemerk. zu d. Untersuch. Zelinsky's in d. — W. Markownikoff 2 1211.
- Hexamethylenjodid, Verh. gg. HJ N. Zelinsky 1 388.
- Hexamethyl-lignonblau, Darst., Eig., Anal. C. Liebermann, J. Flatau 1 240.
- Hexamethyltriamino-1,2,4-benzol, Bild., Eig., Anal., Jodmethyladditionsprod. J. Fänow, M. Wegner 3 3117.
- Hexan, Nachweis in d. bei d. Destillat. achwerer Mineralöle unt. Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen, Eig., Anal. C. Engler, C. Schneider 3 2919.
- cyclo*-Hexan s. Hexamethylen.
- Hexane, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — N. Menschutkin 3 2790.
- Hexanol-5-säure-1-methylsäure-5 s.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxy-adipinsäure.
- Hexanon-3-dimethyl-2-methylsäure-5-disäure-Methylester s. Dimethyl-1-keto-2-carboxyl-4-adipinsäure-Methylester.
- $\gamma,\delta$ -Hexensäure, Bild. Fr. Fichter, W. Langguth 2 2052.
- $\delta,\epsilon$ -Hexensäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Capro- $\delta$ -lacton Fr. Fichter, W. Langguth 2 2052.
- $\Delta^2, \Delta^4$ -Hexin s. Hexadien-2,4.
- Hexylalkohole, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — N. Menschutkin 3 2786.
- Hexylen, Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thraus C. Engler, Th. Lehmann 2 2367.
- Hexylen-4, Ueberf. in d. Dibromid I. Welt 2 1493.
- Hexylen-dibromid, Darst., Verh. gg. alkoh. KOH I. Welt 2 1493.
- Hexylen-*ps*-thioharnstoff, N-Aethyl- u. N-Phenyl-Deriv. M. Kahan 2 1324.
- Hippursäure, Condensat mit Benzaldehyd u. Ueberf. in Phenylalanin E. Erlenmeyer jun. 3 2976; Condensat. mit *p*-Oxybenzaldehyd E. Erlenmeyer jun., J. T. Haley 3 2981.
- Holmium, Litt. über — O. Winkler 1 12.
- m*-Homoanthranilsäure, Bild. von Amidinen d. — M. Kowalski, St. v. Niementowski 2 1189.

- Homocatenene Systeme, Definit. C. A. Bischoff § 3170 Anm.
- m*-Homosalicylaldehyd, Ueberf. in *m*-Methylcamaron R. Stoerner, H. Schmidt 2 1706.
- Hühnerseiweiss, Halogenhalt. Verbb. aus —, Bild., Eig., Anal. F. G. Hopkins 2 1860.
- Huminbildung, Ueb. d. angebl. — aus Zucker H. v. Feilitsen, B. Tollens 3 2581.
- Huminstoffe, Vork. im Torf H. v. Feilitsen, B. Tollens 3 2576.
- Hydrazidine, Constitut., Uebergang in Azidine A. Pinner 2 1872.
- Hydrazin, Spectrometr. Untersuch. J. W. Brühl 1 159; Constitut., Molekularrefract. ders. 1 165, 168; Einw. auf Benz-, *p*-Tolyl-,  $\beta$ -Naph-tyl-, Phenylacet-Imidoäther A. Pinner 2 1871; auf Cumenyl-imidoäther J. Colman 2 2010; Einw. auf Hg-salze K. A. Hofmann, C. E. Marbury 2 2019.
- Hydrazine Bild. bei d. Reduct. von  $\alpha$ -Diazotaten mit Na-amalgam E. Bamberger, N. Rongger 1 215; A. Hantzsch 1 339.
- Hydrazine, Aromat. —, Keto-hydrazone von — A. Arnold 1 1015.
- Hydrazin-Hydrat, Constitut., Molekularrefract. J. W. Brühl 1 165.
- Hydrazioxalyls. Verb. (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>x</sub>.
- m*-Hydrazo-anilin (von Graeff) ist *m*-Azoanilin E. Noeltig, Rosenstichl, E. Fourneau 3 2938.
- m*-Hydrazo-dimethylanilin (*m,m*-Tetramethyldiamino-hydrazo-benzol), Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Tetramethyldiamino-benzidin E. Noeltig, E. Fourneau 3 2939.
- $\beta,\beta$ -Hydrazo-naphtalin, Darst., Eig., Anal. A. Hantzsch, M. Schmiedel 1 82.
- Hydrazone, Constitut. einig. — P. C. Freer 1 736; Z. Isom. d. Anile u. — A. Hantzsch, E. v. Hornboutel § 3003.
- o*-Hydrobenzoin, Spalt. in seine opt.-act. Componenten E. Erlenmeyer jun. 2 1531.
- Hydrochinon, Einw. von Acetylchlorid in Ggw. von sublimirt. FeCl<sub>3</sub> M. Nencki 2 1767; Bild. aus *p*-Phenylendiamin beim Erhitzen mit verdd. Säuren od. Salzsägg. J. Meyer 3 2569.
- Hydrochinon-tetracarbonsäure-Tetraäthylester, Bild. aus Acetondicarbonsäurediäthylester u. *p*-Diketohexamethylentetracarbonsäure-tetraäthylester, Eig., Anal., Mol.-Gew., Oxydat. zu Chinontetracarbonsäure-tetraäthylester H. v. Pechmann, L. Wolmann 3 2570.
- Hydrocotarnin, Ueberf. in Hydrodicotarnin E. Bandow 2 1747.
- Hydrodicotarnin, Bild., Eig., Anal., Salze, Vergleich mit Cotarnin u. Hydrocotarnin E. Bandow 2 1747.
- Hydroecgonidin (Dihydroanhydroecgonin), Bild. aus Anhydroecgonin, Constitut., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Ueberf. in d. Aethyl-ester R. Willstätter 1 703, 711.
- Hydroecgonidin-Aethyl-ester, Darst., Eig., Anal., Addit. von CH<sub>3</sub>J, Au-salz u. Anal. dess. R. Willstätter 1 705, 714.
- Hydroecgonidinäthylester-Chlormethylat, Darst. von Au-salzen u. Anal. ders. R. Willstätter 1 716.
- Hydroecgonidinäthylester-Jodmethylat, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Methylhydroecgonidinäthylester, Einw. von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> R. Willstätter 1 705, 715.
- Hydrolyse anorgan. Salze s. Dissociation, Hydrolytische.
- Hydroorcain (Methyl-hydroresorcain), Bild., Eig., Anal., Ident. mit d. von Knoevenagel aus Aethylidenmalonsäureester u. Acet-

- essigester erhalt. Verb., Verh. gg. Alkali, Dioxim, Einw. von Form- aldehyd *D. Vortländer, F. Kalkow* 2 1801.
- Hydrosedanolid - carbonsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ag-salzes *G. Ciamician, P. Silber* 2 1433.
- Hydrotheobromursäure, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in d. Anhydrid, Aethylester, Spalt. dehydr. Baryt *E. Fischer, F. Frank* 2 2611.
- Hydrotheobromursäure - anhydrid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Hydrotheobromursäure *E. Fischer, F. Frank* 3 2610.
- Hydrotropidin, Darst., Eig., Anal., erschöpf. Methylier. *R. Willstätter* 1 723; Constitut., Bezeichn. als Tropandern. 3 2692.
- Hydrotropidin-Chlormethylat, Au-salz u. Anal. dess. *R. Willstätter* 1 725.
- Hydrotropidin - Jodmethylat, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Methylhydrotropidin *R. Willstätter* 1 724.
- Hydrotropiliden, Bild., Eig., Anal., Addit. von Br u. HBr *R. Willstätter* 1 727.
- Hydrotropiliden - carbonsäure, Bild. aus d. Jodmethylat d. Methylhydroecgonidinäthylesters, Eig., Anal., Constitut., Addit. von Br, Ag-salz u. Anal. dess. *R. Willstätter* 1 706, 718.
- Hydrotropiliden carbonsäure-tetrabromid, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 1 720.
- Hydrotropiliden-hydrobromid, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 1 728
- $\beta$ -Hydroxyaminopropionsäure-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2287.
- Hydroxybenzylamid-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2285.
- Hydroxycaffeins. Trimethyl-1,3,7-harnsäure.
- Hydroxylamin, Einw. auf *o*-Nitrobenzylchlorid *C. Paul, H. Poller* 1 53; Molekularrefract. *J. W. Brühl* 1 169; Einw. auf Phoron (u. Mesityloxyd) *C. Harries, F. Lehmann* 1 230, 460; 3 2726; Ueberf. in untersalpetrige Säure *A. Hantsch* 2 2356; Baa. Jodhydrat, Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 2 1656 Anm.; Hypophosphorige. —, Darst., Eig., Molekulargew.-Bestimm., Vergleich mit phosphorige. Ammon *A. Sabanejev* 1 287.
- Hydroxylhaltige Verbb., Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 941.
- Hydroxymethylamid-azo-benzol, Bild., Eig., Anal., Cu-salz, Verh. gg. Säuren u. *a*-Naphthylamin-acetat *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2283.
- Hydroxymethylamid-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2284.
- Hypoxanthin s. Oxy-6-purin.

## I.

- Idunium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 13.
- Imidazole, Bild. aus Säureamiden u. aromat. Diaminen *St. v. Niementowski* 3 3062.
- Imidine s. Dihydrotriazole.
- Imidoäther, Einw. von Hydrazin. *A. Pinner* 2 1871.
- Iminodiäthylephenyläther s. Di-phenoxyäthylamin.
- Imino-*ps*-harnsäure, Ueberf. in Amino-2-dioxy-6,8-purin *E. Fischer* 1 570.
- Imino-oxy-naphtalin, Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$  *A. Wichelhaus* 2 2200.
- Iminozimmtsäure-anhydrid (von Plöchl) ist  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylaminopropionsäureamid *E. Erlenmeyer jun.* 3 2977, 2981.

- Indandion ( $\alpha$ -Diketohydrinden), Darst., Oxydat. in alkal. Lsg. dch.  $H_2O_2$  oder  $KSO_4$ ; Uebf. in Diphtalyläthan, Diphtalyläthen (Indenigo), Triketohydrinden *V. Kaufmann* 1 385; Condensat. mit Protocatechualdehyd, Piperonal u. Vanillin *St. v. Kostanecki* 2 1185; Condensat. mit *o*-, *m*-, *p*-Oxybenzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Aethoxybenzaldehyd, Furfurol u. Zimmtaldehyd, Verh. beim Erhitzen *St. v. Kostanecki, L. Lascowski* 2 2139, 2143; Ueberf. in blaue Farbstoffe *C. Liebermann* 3 3141.
- Indandion-Derivate, Farb. Eig., mögl. Bezieh. zum Carminroth *C. Liebermann, H. Voswinkel* 2 1739; vgl. auch Flavon-Derivate.
- Indenigo s. Diphtalyläthen.
- Indigo, Bild. aus *N*-Oxy-indolcarbonsäure bez. *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure *A. Reisert* 1 1046.
- Indol, Bild. aus Ketodihydrobenzoparathiazin *O. Unger, G. Graff* 3 2394.
- $\alpha$ -Indolcarbonsäure, Bild. aus *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure, Analyse *A. Reisert* 1 1045.
- Inosit, Bild. aus Ca-Mg-Inositphosphat, Eig., Anal. *E. Winterstein* 2 2301.
- Inositphosphorsäure, Vork. d. Ca-Mg-Salzes d. — in Pflanzensamen, Isolir., Spaltung *E. Winterstein* 2 2299.
- Insecten-Wachs (Chinesisches Wachs), Bild., Eig., Bestandtheile *R. Henriques* 2 1415.
- Iridium, Verh. gg. unterphosphor. Säure, Trenn. von As, Bi, Cu, Ag, Au, Hg, Ru, Pd, Os *L. Vanino* 2 2002.
- Isatin, Bild. aus *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure, Ueberf. in d. Phenylhydrazon *A. Reisert* 1 1038.
- cis*- u. *trans*-Isomerie bei Lactonen *A. v. Baeyer, V. Villinger* 2 1958.
- Isopren s.  $\beta$ -Methyl-divinyl.
- Isoxazolinderivate, Bild. aus Ketoaldehyden u. *i*-Nitrosoketonen *R. Scholl* 2 1287.
- Isoxazolone- $\beta$ -carbonsäure-Aethylester, Bild. aus Aethoxymethylen-malonsäureäthylester, Eig., Methyl- u. Aethyl-Derivat, Ident. mit Ruhemann's Pyroxoloncarbonsäureäthylester *L. Claisen, Haase* 2 1481.
- Isoxazolone, Darst. substituirt. — *R. Schiff, G. Viciani* 1 1159.
- Isoxazolone-Reihe, Tautomerisierungen in d. — *P. Rabe* 2 1614.
- Itacon- $\alpha$ -äthylestersäure, Bild., Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Itacon- $\alpha$ -methylestersäure, Bildung, Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Itaconsäure, Einw. von Essigsäureanhydrid auf d. Na-salz *R. Fittig* 2 2149; Esterificir. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651.
- Itaconsäure-anhydrid, Einw. von Alkoholen *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651.
- Itaconsäure-ester,  $\gamma$ -disubstituirte —, Condensat. mit Aldehyden u. Ketonen *R. Stobbe* 1 94.

## J.

- Jod, Atomrefract. *I. Traube* 1 42; Einw. auf Eiweißkörper (Casein) *F. G. Hopkins* 2 1360; *A. Liebrecht* 2 1824.
- Jodacetal, Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 2 1442.
- p*-Jod-acetanilid, Einw. von conc. Salpetersäure *F. Reverdin* 3 3002.
- o*-Jod-anilin, Einw. von conc. Salpetersäure *F. Reverdin* 3 3002.
- p*-Jod-anilin, Einw. von conc. Salpetersäure *F. Reverdin* 3 3002.

- Jodatome, Wander. bei d. Nitrir. arom. Jodverb. *F. Reverdin* 3 2999.
- o*-Jodbenzoesäure-methylester, Nitrir. *F. Reverdin* 3 3002.
- p*-Jodbenzoesäure-methylester, Nitrir. *F. Reverdin* 3 3002.
- Jodbenzol, Bild. aus Phenyljodidchlorid u. Zinkäthyl *A. Lachmann* 1 887.
- p*-Jod-benzoldiazocyanide, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Dansiger* 3 2539.
- p*-Jod-benzoldiazoniumchlorid, Neutrales —, Darst., Eig., Anal. *B. Hirsch* 1 1150.
- Jod-bernsteinsäure, Bas. Pb-salz d. —, Darst. aus d. Einwirkprodd. von KJ auf Brombernsteinsäure, Anal., Eig., Zers. *H. Brunner, E. Chuard* 1 200.
- Jod-casein, Darst., Eig., Anal., Unterscheid. von Casein *A. Liebrecht* 2 1825.
- p*-Jod-diazoamidobenzol, Norm. u. abnorm. Modific., Bild., Eig., Anal., Einw. von Phenylisocyanat *A. Hantzsch, F. W. Perkin* 2 1409.
- Jodkalium, Quant. Bestimm. neben KCl u. KBr. aus d. elektr. Leitfähigkeit. d. wss. Lsgg. *H. Erdmann* 2 1179, 1182.
- p*-Jod-phenol, Einw. von conc. Salpetersäure *F. Reverdin* 3 3002.
- $\gamma$ -Jod-propylamin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Benzoylverb., Einw. von *p*-Tolylsenföhl *M. Fränkel* 3 2506.
- $\gamma$ -Jodpropyl-benzamid, Bild., Eig., Anal., Einw. von *p*-Toluidin *M. Fränkel* 3 2507.
- $\gamma$ -Jodpropyl-phtalimid, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. HCl *M. Fränkel* 3 2504.
- Jodquelle b. Seeg (Marienquelle), Anal., Eig. *A. Lipp* 1 309.
- Jodsäure, Einw. von HFl auf — u. Jodate *R. F. Weinland, O. Lauenstein* 1 866.
- Jod-thiophen, Condensat. mit Benzaldehyd *A. Nahke* 2 2037.
- o*-Jod-toluol, Nitrir. *F. Reverdin* 3 3000.
- p*-Jod-toluol, Bild. aus *p*-toluylsulfinitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 884; Nitrir. *F. Reverdin* 3 3001.
- Jodwasserstoffsäure, Einw. auf cykl. Verb. bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1214.
- Jute, Gährungsverss. mit — *H. v. Feilitsen, B. Tollens* 3 2580 Anm.

## K.

- Kaffeegerbsäure (Glykosylkaffeensäure), Abbau zu Kaffeensäure, Vinylbrenzcatechin u. Brenzcatechin *H. Kuns-Krause* 2 1617.
- Kaffeensäure (Dioxy-3,4-zimmtsäure), Uebf. in Vinylbrenzcatechin *H. Kuns-Krause* 2 1618.
- Kaffein s. Caffein.
- Kalihydrat, Umwandl. opt. Antipoden mittels — *P. Walden* 3 3148.
- Kaliumarsenit, Einw. von dch. Natriumsulfid activirt. Sauerstoff *W. P. Jorissen* 2 1953.
- Kalium-Cadmium-Doppelchloride, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Unters. (H. Traube), Löslichk. u. Verh. gg. Wasser *E. Rimbach* 3 3079.
- Kaliumdichromarsenat, Anwend. d. chem. Gleichgewichtslehre auf d. wss. Lsg. von — *W. Meyerhoffer* 2 1804.
- Kaliumfluorid, Löslichk. in W. von 18°, spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg., *F. Mylius, B. Funk* 2 1718, 1720.
- Kaliumnitrit, Einw. auf Fettsäuresalze beim Schmelzen *W. Kerp* 1 611.
- Kaliumpermanganat, Einw. d. wss. Lsg. auf Gase *V. Meyer, E. Saam* 2 1936; Verh. beim Erhitzen im Luft-

- H-, CO- u. CO<sub>2</sub>-Strom *K. Frenzel, S. Fritz, V. Meyer* 3 2517.
- Kaliumsulfat, Quantitat. Bestimm. neben Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus d. elektr. Leitfähigkeit. d. wss. Lsgg. *H. Erdmann* 2 1180.
- Kaliumsulfid, Einw. auf Diazoniumchloride *A. Hantsch, M. Schmiedel* 1 71; Einw. auf Nitrodiazoniumchloride *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 89.
- Kaliumsuperoxyd, Verh. beim Erhitzen im Luft-, H-, CO- u. CO<sub>2</sub>-Strom *K. Frenzel, S. Fritz, V. Meyer* 3 2517.
- Kampfer }  
Kampher } s. Campher.
- Karminsäure s. Carminsäure.
- Kasein s. Casein.
- Katalog (No. XIII) der Bibliothek, vgl. hinter dies. Register.
- Keratine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Ketocumaran, Definit. *J. Brüll, P. Friedländer* 1 297 Anm.; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Flavonderivate *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1181; Bild. aus Phenoxylessigsäure *R. Stoerner* 2 1712; s. a. Cumaranon (u. -Derivate).
- Ketodihydrobenzoparathiazin, Darst., Eig., Anal. *O. Unger* 1 607; Bild. aus *o*-Amino-thiophenol u. Chloroessigester, Eig., Anal., Verh. gg. KOH u. Säuren, Einw. von NaNO<sub>2</sub> auf d. conc. salz. Lsg., Verh. gg. Amylnitrit, Reductions- u. Oxydations-Mittel, NH<sub>3</sub>, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, alkylirende u. acylirende Substanzen, Uebf. in Indol *O. Unger, G. Graff* 3 2393.
- Ketodilactone, Bild. aus Tricarbaldehyd *R. Fittig* 2 2145.
- Ketoheptamethylen-(Suberon-) Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- Ketohexamethylen-Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- Ketohydrazone arom. Hydrazine *A. Arnold* 1 1015.
- Ketone, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Einw. von Semioxamazid *W. Kerp, K. Unger* 1 692; Bild. aus d. Fettsäuren *R. Fittig* 2 2150; Condensat. mit Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2261; Einführ. von Se u. Te in — *A. Michaelis* 3 2822; Vergl. d. farb. Eigg. d. Cinnamyliden- u. Benzal-Verbb. d. — *F. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2950.
- Ketone, Halogenisirte —, Bild. dch. Einwirk. von Chloracetylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> auf KW-stoffe *F. Kunckell* 1 578, 2 1718; auf Phenole in Aether ders. *F. Kunckell, F. Johansen* 2 1714.
- $\alpha$ -Ketonsäuren, Bild. aus  $\alpha$ -Aminosäuren *E. Erlenmeyer jun.* 3 2896; Ueberf. in  $\alpha$ -Aminosäuren ders. 3 2976.
- Ketothiotetrahydrochinolin, Bild. aus Anthraolsäureäthylester u. KCNS, Eig., Anal. *H. Rupe* 1 1098.
- Körper, Feste —, Absorpt., elektr. Schwingungen *P. Drude* 1 941.
- Körper aus Acetonöl (Kp. 65–80°), Verh. geg. Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2267.
- Kohle, Glühende, Einw. einer Misch. von Cl u. H<sub>2</sub>O-Dampf auf — *A. Naumann, F. Mudford* 1 347.
- Kohlehydrate, Vergähr. dch. Zymase *E. Buchner* 1 118, 1110; *E. Buchner, R. Rapp* 3 2668; Darst. aus Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2574.
- Kohlenoxyd, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf feuchtes —, auf Gemische von — mit H, H<sub>2</sub>S, HCl, NH<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub> *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. von — dch. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1938; Abspalt. von — bei pyrogenen Rkk., Bild. von CO<sub>2</sub> aus — u. H<sub>2</sub>O *C. Engler, J. Grimm* 3 2921, 2924.

- Kohlenoxysulfid**, Bild. bei Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von  $CS_2$  und  $CO$  *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138.
- Kohlensäure**, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf feuchte —, auf ein Gemisch von — mit  $H$  *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Menge d. in d. Atmosphäre vorhand. —, Einfluss d. Jahreszeiten, meteorolog. Verhältnisse etc. *W. C. Williams* 2 1450; Bild. aus  $CO$  u.  $H_2O$  *C. Engler, J. Grimm* 3 2924.
- Kohlensäure-äthylester**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 951.
- Kohlenstoff**, Atomrefract. *J. Traube* 1 42.
- Kohlenstoffketten**, Zur Kenntnis d. aliphat. — *N. Menschutkin* 3 2775; vgl. auch *C. A. Bischoff's* (s. d.) Studien üb. Verkett.
- Kohlenstoffmonosulfid**, Synthese dch. Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von  $CS_2$  u.  $H$  bez.  $CO$  *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138.
- Kohlenstofftetrachlorid**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Kohlenwasserstoff** aus *Ruficoccin* (von *Liebermann* u. van *Dorp*) Constitut. *C. Liebermann* 2 1737 Anm.
- Kohlenwasserstoffe**, Selbstpolymerisat. d. — *C. Engler* 2 2358.
- Kohlenwasserstoffe**, Aliphatische, Isomeriearten d. — von  $CH_4$  bis  $C_{15}H_{32}$  (Berechn., Tabellen) *S. M. Losanitsch* 2 1917, 3 3059; vergl. auch *F. Herrmann* 2 2423; Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. dch.  $KMnO_4$ -Lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1938.
- Kohlenwasserstoffe**, Aromat., Ueberf. in halogenisirt. Ketone *F. Kunczell* 1 578; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Ueberf. in Aldehyde *L. Gattermann, J. A. Koch* 2 1622; Bild. bei d. Destillat. bituminöser Substanzen u. Pflanzenharze, Nachweis *F. Heusler* 3 2744, 2750; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grüning* 3 2917; in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unter Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen *C. Engler, C. Schneider* 3 2920.
- Kohlenwasserstoffe**, Hochmolekulare, Zers. dch. mässige Hitze *C. Engler* 3 2908.
- Kohlenwasserstoffe**,  $C_n H_{2n-4}$ , Bild. aus Aceton *P. N. Raikow* 1 905.
- Korksäure**, Bild. aus ihrem Doppelaldehyd, *Eig. A. v. Baeyer* 2 1964.
- Korksäure**, Doppelaldehyd d. — (Octandial), Bild., *Eig., Anal., Polymerisat., Oxim, Semicarbazon, Oxydat. zu Korksäure A. v. Baeyer* 2 1963.
- Kosmium**, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 13.
- ?-**Kresol**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- m*-**Kresol**, Bild. aus  $\alpha$ -Coccinsäure *C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1743.
- p*-**Kresol**, Condensat. mit Mandelsäure *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 129; Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamina. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 883; Phosphorylir. *W. Autenrieth* 2 2374.
- m*-**Kresol-1,3-dicarbonensäure-4,6** (Oxy-uvitinsäure) ( $\alpha$ -Coccinsäure), Bild. bei d. Oxydat. d. Cochenillefarbstoffes, *Eig., Anal., Verb. gg.  $FeCl_3$  C. Liebermann, H. Voswinckel* 1 691; Constitut., Bild. aus Cochenillesäure, *Verb. gg.  $FeCl_3$  u. beim Schmelzen mit Resorcin, Ueberf. in m-Kresol dies.* 2 1734, 1743.
- m*-**Kresol-1,3-dicarbonensäure-5,6** ( $\beta$ -Coccinsäure), Constitut., Bild., *Eig., Anal., Verb. gg.  $FeCl_3$  u. beim Schmelzen mit Resorcin, Agsalz C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1735, 1743.

- m*-Kresol-1,3-dicarbonensäure-5,6-Anhydrid ( $\beta$ -Coccinsäure-anhydrid), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -Coccinsäure *C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1743.
- m*-Kresol-1,3-dicarbonensäure-4,6-Dichlorid (Oxy-uvitinsäure-Dichlorid), Darst. *F. R. Anschütz* 1 222.
- m*-Kresol-1,5-tricarbonensäure-2,3,4 (Cochenillesäure), Bild. bei d. Oxydat. d. Cochenillefarbstoffe, Eig., Anal., Ca-salz, Verb. gg.  $\text{FeCl}_3$  u. Bromwasser *C. Liebermann, H. Voswinckel* 1 690; Constitut., Salze, Trimethyl- u. Triäthyl-Ester, Acetylverb., Ueberf. in  $\alpha$ -Coccinsäure,  $\beta$ -Coccinsäure-anhydrid u. Kresotinsäure *dis.* 2 1731, 1740.
- m*-Kresol-1,5-tricarbon-2,3,4-diäthylestersäure (Cochenille-diäthylestersäure), Bild., Eig., Anal., Verb. gg.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{BaCl}_2$  *C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1741.
- m*-Kresol-1,5-tricarbonensäure-2,3,4-triäthylester, Bild., Eig., Ueberf. in Cochenille-diäthylestersäure *C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1741.
- symm.* Kresotinsäure, Bild. aus Tribrom-kresotinsäure u. aus Cochenillesäure, Eig., Anal., Verb. gg.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  u.  $\text{BaCl}_2$ , Ba-salz *C. Liebermann, H. Voswinckel* 2 1742.
- o*-Kresotinsäure-anilid, Einw. v. Dimethylanilin u.  $\text{POCl}_3$  *E. Noetling* 3 2589.
- m*-Kresoxylacetal, Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 2 1441; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m*-Methyl-cumaron *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705, 1706.
- o*-Kresoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o*-Methyl-cumaron *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705, 1707.
- p*-Kresoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 2 1439; Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Methyl-cumaron *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1704, 1706.
- m*-Kresoxylacetaldehyd, Bild., Eig. u. Anal. d. Phenylhydrazons u. Oxims *J. Hesse* 2 1441.
- p*-Kresoxylacetaldehyd, Bild., Eig., Phenylhydrazon, Oxim u. Anal. ders., Oxydat. zu *p*-Kresoxylessigsäure *J. Hesse* 2 1440.
- m*-Kresoxylacetaldehyd-hydrat, Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 2 1441; Bild., Eig., Anal., Oxim *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705.
- o*-Kresoxylacetaldehyd-hydrat, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Oxim *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705, 1707.
- p*-Kresoxylacetaldehyd-hydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Kresoxylacetaldehyd *J. Hesse* 2 1440; Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Semicarbazon, Oxim *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1704.
- m*-Kresoxyl-acetaldoxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *m*-Kresoxyl-acetonitril *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705.
- p*-Kresoxyl-acetaldoxim, Bild., Eig. (F.!), Anal., Ueberf. in *p*-Kresoxyl-acetonitril *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1704.
- m*-Kresoxyl-acetonitril, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705.
- p*-Kresoxyl-acetonitril, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, H. Schmidt* 2 1705.
- p*-Kresoxyl-essigsäure, Bild. aus *p*-Kresoxylacetaldehyd, Eig. *J. Hesse* 2 1440.
- p*-Kresyl- $\beta$ -Naphtyl-Aether, Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 884.
- m*-Kresol-Phenacyläther (Benzoylmethyl-*m*-kresyläther), Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 577.
- p*-Kresol-Phenacyläther (Benzoylmethyl-*p*-kresyläther), Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 577.

- Krystallform, optisch-activ. Körper  
*P. Walden* 1 98; *H. Traube* 1 288.
- Kupfer, Quantitat. Bestimm. u. Trenn.  
von Zn mittels Acetylen *H. G. Sü-  
derbaum* 1 902; von Cd u. As dch.  
Acetylen *ders.* 3 3015; Trenn. von  
Ag, Au, Ru, Pd, Os, Hg, Pt, Ir, Rh  
dch. unterphosphor. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
*L. Vanino* 2 2001.
- Kupferacetylid, 12 C<sub>2</sub> Cu + H<sub>2</sub>O,  
Bild., Eig., Anal. *H. G. Süderbaum*  
1 814.
- Kupferacetylid, (C<sub>17</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cu)<sub>x</sub>  
bez. (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu)<sub>x</sub>, Bild., Eig., Anal.  
*H. G. Süderbaum* 1 762.
- Kupferchlorid, Hydrolyse *H. Ley*  
2 2194.
- Kupferoxychlorid, Einwirk. von  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1916.
- Kupferoxyd, Einw. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C.  
Reichard* 2 1914.
- Kupfersalze, Einw. von Acetylen  
*H. G. Süderbaum* 1 760, 814.
- Kuskhygrin s. Cuskhygrin.
- L.
- Laboratoriumsturbine, Neue —  
*H. Tryller* 2 1729.
- Lactone, *cis*- u. *trans*-Isomerie bei  
— *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1958.
- β-Lactone, Zur Beständigk. d. —  
*A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1954.
- Lävulan, Vork. im Torf *H. v. Fei-  
litzsen, B. Tollens* 3 2576.
- Lävulinsäure, Bild. aus bernsteins.  
Na u. Essigsäureanhydrid *R. Fittig*  
2 2148.
- Lävulinsäure-äthylester, Absorpt.  
elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 950.
- Lävulose, Darst. aus Torf *H. v. Fei-  
litzsen, B. Tollens* 3 2575.
- Lecasterinsäure, Vork., Eig., Anal.  
*O. Hesse* 1 364.
- Lecasterinsäure-anhydrid, Vork.  
Anal., Eig. *O. Hesse* 1 364.
- Leuchtgas, Verbrenn. d. — in Gas-  
motoren *F. Haber, A. Weber* 1 145.
- d*-Leucin, Darst. aus Casein, Eig. d.  
Methyl- u. Äthyl-Ester, Umwandl.  
in inact. Leucin, Oxydat. zu Leucin-  
säure *F. Röhmnn* 2 1979.
- inact. Leucin, Bild. bei d. Zers. von  
Fibrin dch. Streptococcen *O. Emmer-  
ling* 2 1864; Bild. aus *d*-Leucin,  
Ueberf. in d. salz. Äthylester u.  
Ident. mit aus Valeraldehyd dargest.  
— *F. Röhmnn* 2 1981; Bild. aus d.  
Proteinstoffen aus Diastasepräparat.  
*A. Wróblewski* 2 2293; Einw. von  
Benzaldehyd in alkal. Lsg. *E. Erten-  
meyer jun.* 3 2897.
- act. Leucinsäure, Darst. aus Roh-  
leucin, Eig., Anal. *F. Röhmnn* 2 1981.
- Ligninstoffe, Vork. im Torf *H. v.  
Feilitzsen, B. Tollens* 3 2576.
- Lignonblau (Dianilino-dimeth-  
oxy-diphenylchinon), Darst.,  
Eig., Anal. *C. Liebermann, J. Flatau*  
1 239.
- Lignonblau - *m*-dicarbonsäure,  
Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann,  
J. Flatau* 1 241.
- Lignonblau - *o*-dicarbonsäure,  
Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann,  
J. Flatau* 1 241.
- Lignonblau - *p*-disulfonsäure,  
Darst., Eig., Anal. d. Na-salzes *C.  
Liebermann, J. Flatau* 1 241.
- Lithium, Vork. in d. Zuckerrüben  
*E. O. v. Lippmann* 3 3037.
- Lithiumsalze (Bromat, Chlorat,  
Chromat, Fluorid, Jodat), Lös-  
lichk. in W. von 18°, spec. Gew. d.  
gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius, R. Funk*  
2 1718.
- Löslichkeit, Symbol f. —, unt. An-  
gabe d. Bodenkörper *W. Meyerhoffer*  
2 1807; Bestimm. d. — ll. Salze  
in W. von 18° *F. Mylius, F. Funk*  
2 1716; Vergl. d. — von Einzel-  
u. Doppel-Salzen *E. Rimbach* 3 3085.
- Löslichkeitsbestimmung, App.  
z. — mit geringen Mengen ll. Salze  
*F. B. Kenrick* 2 1752.
- Lösung von Zucker in Wasser, Gesetz  
d. Contract. bei d. — *A. Wohl* 1 455.

- Lösungen, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 962; Elektrolyt. Zers. wss. — *W. Nernst* 2 1547; Congruent u. incongruent gesättigte — *W. Meyerhoffer* 2 1809 Anm.; zur Theorie d. — *B. Pawlewski* 3 3805; Definit. von gesättigten — *W. Meyerhoffer* 2 1806 Anm.; Uneinengbare — *ders.* 2 1810.
- Loiponsäure, Darst., Eig., opt. Verb., Constitut., Verss. zur Darst. aus Hexahydrocinchomeronsäure, Unterscheid. von dieser, Nitrosamin, Umlager. in eine isomere inact. Säure, Identific. d. letzt. mit d. umgelagert. Hexahydrocinchomeronsäure *W. Koenigs* 2 1829.
- Loiponsäure, Umgelagerte —, Bild., Eig., Anal., opt. Verb., kristallogr. Untersuch. des HCl-salzes (Muthmann), Identific. mit d. umgelagert. Hexahydrocinchomeronsäure, Constitut., HCl-, HBr- u. Au-Salz *W. Koenigs* 2 1330.
- Lucium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Lyxonsäurelacton, Bild. aus Lyxose, Uebf. in Lyxonsäurephenylhydrazid *A. Wohl, E. List* 3 3107.
- Lyxose, Darst. d. Acetamidverb. aus Pentaacetylgalactonsäurenitril u. Uebf. dess. in —, Eig., Umwandl. in Xylosazon, Oxydat. zu Lyxonsäurelacton *A. Wohl, E. List* 3 3104.
- M.**
- Magnesia (von Veitsch), Verwend. zur Anfert. äusserst feuerbeständiger App. *V. Meyer, M. v. Recklinghausen* 2 1930.
- Magnesium, Einw. auf absol. Methylalkohol *E. Ssarvasy* 1 806.
- Magnesium-Cadmium-Doppelchlorid, Löslichk. u. Verb. gg. Wasser u. bei d. Diffusion *E. Rimbach* 3 3083.
- Magnesiumhydroxymethylat, Bild. bei d. Einw. von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid, Eig., Anal., Verb. beim Erhitzen im Vacuum *E. Ssarvasy* 1 808.
- Magnesiummethylat, Darst. aus Mg u.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Eig., Anal., Einw. von Br, Verb.  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{CH}_3\text{OH}$ , Darst., Eig., Anal. *E. Ssarvasy* 1 806; Addit. von  $\text{CO}_2$  u.  $\text{SO}_2$  *ders.* 2 1836.
- Magnesiumnitrid, Einw. von Methylalkohol *E. Ssarvasy* 1 305.
- Magnesiumsalze (Bromid, Chlorat, Chromat, Jodat, Jodid, Nitrat), Löslichk. in W. von  $18^\circ$ ; spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius, R. Funk* 2 1718, 1720.
- Malachitgrün, Bild. von Farbstoffen d. — Reihe aus d. Aniliden von *o*-Oxysäuren, Dimethylanilin u.  $\text{POCl}_3$  *E. Noetting* 3 2588.
- Maleinsäure-anhydrid, Darst., Ueberf. in malenoide Chlor-brombernsteinsäure *P. Walden* 3 2887.
- Malonsäure-diäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 952; Condensat. mit Methoxychlorpropan *J. D. Granger* 1 1059.
- Malonsäure-diphenylhydrazid, Bild. aus Malonylchlorid u. Phenylhydrazin, Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1024.
- Malonylchlorid, Darst., Einw. von Phenyl- u. *p*-Tolyl-Hydrazin *Th. Asher* 1 1023.
- Malonyl-diäthylharnstoff (Diäthyl-barbitursäure), Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Diäthylviolar-säure, Dibrom- u. Dichlor-Malonyl-diäthylharnstoff, Einw. von Salpetersäure *K. Sembritski* 2 1815.
- Maltose, Einw. d. *Bacillus mycoides* *O. Emmerling* 2 1870.
- Mandelsäure, Condensat. mit Phenolen mittels 73-procent. Schwefelsäure *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 123;

- Opt. Verh. in Ggw. alkal. Uranylsalzsgg. *P. Walden* 3 2892.
- l*-Mandelsäure, Vergrößer. d. opt. Dreh. dch. alkal. Uranylsalzsgg. *P. Walden* 3 2892.
- Mangan, Vork. in d. Zuckerrüben *E. O. v. Lippmann* 3 3038.
- Mangansuperoxyd, Einw. auf Uebermangansäure *H. N. Morse* 1 48; Einw. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Mannan, Vork. im Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2576.
- Mannit hexylen von Hecht, Bestandtheile d. — *I. Welt* 2 1493.
- Mannose, Darst. aus Torf *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2575.
- Marienquelle s. Jodquelle bei Seeg.
- Masrium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 13.
- Meldolaviolett, Analoge Constitut. mit d. *i*-Rosindulinchlorhydrat *O. Fischer, E. Hepp* 1 399.
- Menthon-Semioxamazon, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 593.
- Merochinen, Constitut., Verh. gg. Arsensäure *W. Koenigs* 2 1327, 1335.
- Merochinen-äthylester, Eig., Äthylir., HCl- u. HBr-Salz *W. Koenigs* 2 1336.
- Mesacon- $\alpha$ -äthylestersäure, Bild., Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure, Bild. bei d. halbseitigen Verseif. von Mesaconsäure-diäthylester, Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Mesacon- $\alpha$ -methylestersäure, Bild., Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Mesacon- $\beta$ -methylestersäure, Bild., Eig., Constitut. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651; *R. Anschütz* 3 2653.
- Mesaconsäure, Esterificir. *R. Anschütz, J. Drugman* 3 2651.
- Mesidin, Geschw. d. Umsetz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2973.
- Mesitylen, Einheitlichk. d. — aus Aceton, Acetylir. *V. Meyer, W. Molz* 2 1270; Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thraas *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2868; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grünig* 3 2917.
- Mesitylen-carbonsäure, Bild. aus Mesitylglyoxylsäure *V. Meyer, W. Molz* 2 1274.
- Mesitylen-Reihe, Angebl. Umlager. in d. — *V. Meyer, W. Molz* 2 1270.
- Mesityl-essigsäure, Bild. aus Mesitylglykolsäure, Eig., Anal., kristallograph. Untersuch. *V. Meyer, W. Molz* 2 1275.
- Mesityl-glykolsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Acetomesitylen, Verh. bei d. Verester. u. d. trocknen Destillat., Farbrk. mit conc. Schwefelsäure (Fritz) *V. Meyer, W. Molz* 2 1272, 1274.
- Mesityl-glyoxylsäure, Bild. bei d. Oxydat. von Acetomesitylen, Verh. bei d. Verester. u. d. trocknen Destillat. *V. Meyer, W. Molz* 2 1273.
- Mesityl-oxim (von Naegeli), Zur Bild. d. — *C. Harries, F. Lehmann* 1 234, 460.
- Mesityloxyd, Einw. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  *C. Harries* 1 234, 460; *C. Harries, Jablonski* 3 2730; Bild. aus  $\beta$ -*i*-Propylhydroxylamin *C. Kjellin* 2 1895; Verhalt. gg. Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2267.
- Mesoweinsäure, Darst., Salze mit organ. Basen, Umwandl. ders. in Imide *G. Meissner* 2 1574; Bild. aus fumarölder u. malenölder Chlorbrombernsteinsäure *P. Walden* 3 2884, 2888; Opt. Verh. in Ggw. alkal. Uranylsalzsgg. *ders.* 3 2892.

- Mesoweinsäure-benzylimid, Bild., Eig., Anal. *G. Meissner* 2 1577.
- Messkolben, Zweckmäßige Form von — *W. Wislicenus* 1 278.
- Metacarium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Metallsuperoxyde, Bild. aus überurans. Salzen *P. Metikoff, L. Pissarjewski* 3 2902.
- Methan, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von — u. CO *S. Lpsenitsch, M. Jovitschitsch* 1 137; Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. dch.  $KMnO_4$ -lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1938.
- Methenyl-*o*-aminophenol s. Benzoxazol.
- Methenyl-*o*-aminothiophenol s. Benzothiazol.
- Methoxyäthyl-heptanonolid, Bild. aus  $\alpha$ -Tanacetketonsäure *F. Tiemann, F. Semmler* 1 436.
- Methoxyäthyl-3-hepten-2-on-6-säure s.  $\beta$ -Tanacetketonsäure.
- Methoxyäthyl-3-hexen-2-disäure s.  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure.
- p*-Methoxy-benzoldiazocyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2545.
- Methoxy-caffein, Bild. aus Hydroxycaffein Silber, Eig., Anal., Ueberf. in Hydroxycaffein *E. Fischer* 1 569.
- $\gamma$ -Methoxy-chinolin, Ueberf. in *N*-Methyl- $\gamma$ -chinolon dch.  $CH_3J$  *L. Knorr, Ed. Fertig* 1 937.
- Methoxy-chlor-propan, Einw. von Cyanessigsäureäthylester u. Malonsäureäthylester *J. D. Granger* 1 1058.
- m*-Methoxy-flavon, Darst., Eig., Anal. *J. Brüll, P. Friedlaender* 1 301.
- $\alpha$ -Methoxy- $\gamma$ -lepidin, Ueberf. in *N*-Methyl-lepidon dch.  $CH_3J$  *L. Knorr* 1 931.
- Methoxymethylamid-azo-*p*-nitrobenzol, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2285.
- $\mu$ -*p*-Methoxyphenyl-phenpen-thiazol, Bild., Eig., Anal., Salze *H. Kippenberg* 1 1148.
- o*-Methoxy-phtalsäure, Bild. aus Thebaolchinon, Eig., Anal. d. Agsalzes *M. Freund, E. Gübel* 2 1892.
- $\gamma$ -Methoxypropyl-malonsäure-diäthylester, Bild., Eig., Anal. *J. D. Granger* 1 1059.
- Methyl-1-aceto-3-isoxazolinoxim-2, Bild., Phenylhydrazon u. Anal. dss. *R. Scholl, M. Baumann* 2 1308.
- Methyl-aceto- $\beta$ -naphtyl-triazol, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1881.
- Methyl-aceto-*p*-tolyl-triazol, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner* 2 1878.
- Methyläther, Einw. auf  $PH_4J$  *P. Fireman* 1 1089.
- Methyl-acetyl-dithiönylmethan s. Methyl-Dithiönyläthyl-Keton.
- Methyläther salicylsäure-methylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 958.
- Methyl-7-äthoxy-6(?)-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Heteroxanthin *E. Fischer* 3 2405.
- Methyl-7-äthoxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-7-trichlorpurin, Eig., Anal., Einw. von  $HCl$  *E. Fischer* 2 1847.
- Methyl-9-äthoxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-9-trichlorpurin, Eig., Anal., Verh. gg.  $HCl$  u. alkoh.  $KOH$  *E. Fischer* 2 1854.
- Methyl-äthyl-aminoacetal, Bild., Eig., Anal., Au- u. Pt-salz *R. Stoermer, F. Prall* 2 1507.
- Methyl-Aethyl-Keton, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Methyl-Aethyl-Keton-Phenylhydrazon, Condensat. mit Phenylsenföhl u.  $\delta$ -Cyansäure *A. Arnold* 1 1016.
- Methyl-Aethyl-Keton-Phenylhydrazon-Phenylsemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *A. Arnold* 1 1017.

- Methyl-Aethyl-Keton-Phenylhydrazon - Phenylsulfo semicarbazid, Bild., Eig., Anal. *A. Arnold* 1 1016.
- Methylal, Spectrometr. Untersuch. *J. W. Brühl* 1 159.
- Methylalkohol, Einw. auf Magnesiumnitrid *E. Szarvasy* 1 305; Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Geschwindigkeit d. Esterificat. *N. Menschutkin* 3 2783.
- Methyl-alloxan, Darst. aus Theobromin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-1-harnsäure u. Dimethyl-1,7-harnsäure *E. Fischer, H. Clemm* 3 3090, 3095.
- Methyl-Allyl-Amin, Darst., Eig., Nitroverb., Ueberf. in Methyl-dibrompropyl-ammoniumbromid *A. Partheil, H. v. Broich* 1 619.
- Methyl-Allyl-Nitrosamin, Bild., Eig. *A. Partheil, H. v. Broich* 1 619.
- Methylamin. Einw. auf *o*-Nitrobenzylchlorid *C. Paal, H. Sprenger* 1 62; Einw. von Allylbromid *A. Partheil, H. v. Broich* 1 618; Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococci, Anal. d. Pt-salzes *O. Emmerling* 2 1868; Einw. auf Aposafrafin *O. Fischer, C. Giesen* 3 2490; Bild. aus Hydrotheobromursäure *E. Fischer, F. Frank* 3 2612; Umsetz.-Geschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2778; Einw. auf Methylalloxan *E. Fischer, H. Clemm* 3 3095.
- Methylamino-aposafrafin, Bild., Eig., Anal. d. Bromhydrats *O. Fischer, C. Giesen* 3 2490.
- $\alpha$ -Methyl-amino-benzimidazol, Bild. aus *o,p*-Dinitro-acetanilid u. *o*-Nitro-diacetyl-*m*-phenylendiamin, Eig., Anal., Salze, Ident. mit d. Methyl-amino-benzimidazol von *Hobrecker*, Ueberf. in Azofarbstoffe u. Eig. ders. *A. Gallinek* 2 1911.
- Methyl-*m*-Aminobenzyl-Sulfid, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates *Ed. Lutter* 1 1071.
- Methylaminocarbonyl-azo-benzol (Methylformamid-azo-benzol), Bild., Eig., Anal. *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 650.
- Methyl-2-amino-2-chlor(brom)-4-pentan s.  $\gamma$ -Chlor(brom)-hexylamin.
- Methyl-Amino-6-dichlor-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Zus., Salze, Ueberf. in Methyl-9-adenin *E. Fischer* 2 2249.
- Methyl-7-amino-8-dichlor-2,6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von HJ *E. Fischer* 2 1856.
- Methyl-7-amino-8-dioxy-2,6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 2 1858.
- Methyl-Aminohexyl-Keton, Darst., Eig., Chlorhydrat, Pikrat u. Analys. ders., Einw. von KCNS u. KCNO. Oxydat. zu Dimethyl-dihexyl-pyrazin *L. Behr-Bregowski* 2 1515.
- Methyl-5-amino-4-methoxy-3-phenol (Methyl-amino-orcein; Amino-orcein-methyläther), Diacetylverb., Oxydat. *F. Henrich* 1 1106.
- $\mu$ -Methyl-amino-nitro-benzimidazol, Bild., Eig., Anal. *R. Nietski, H. Hagenbach* 1 544.
- Methyl-amino-orcein s. Methyl-5-amino-4-methoxy-3-phenol.
- Methyl-7-amino-2-oxy-6-purin (Methyl-7-guanin), Bild. aus Methyl-7-oxy-6-chlor-2-purin, Eig., Anal., Salze, Einw. von Cl *E. Fischer* 3 2411.
- sec.*-Methyl-amino-pentamethylen, Bild., Eig., Chlorhydrat, Pt. u. Au-Salz *W. Markownikoff* 2 1224.
- Methyl-amino-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal. d. Phenylharnstoffes *R. Stoermer, H. Brockerhoff* 2 1639.
- $\mu$ -Methyl-*m*-Aminophenoxylessigsäureimidazol, Anhydrid d. —, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. C. Howard* 2 2105.

- Methyl-2-amino-2-propandiol-1,3 s. *tert.-i*-Butylglykolamin.
- Methyl-7-amino-8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 2 1857.
- Methyl-9-amino-6-purin (Methyl-9-adenin), Bild. aus Methylchloradenin, Eig., Anal., Spalt. dch. Säuren *E. Fischer* 2 2250.
- Methylaminsulfit, Einw. auf Alloxan u. Dimethyl-1,3-alloxan *E. Fischer* 1 561, 564; auf Methylalloxan *ders.*, *H. Clemm* 3 3095.
- Methyl-Amyl-Imidazol, Bild., Eig., Anal. d. Pt- u. Au-salzes *L. Behr-Bregowski* 2 1516.
- Methyl-*i*-Amyl-Imidazol, Bild., Eig., Anal. d. Nitrats, Au- u. Pt-salzes *L. Behr-Bregowski* 2 1520.
- Methyl-Amyl-Imidazol, Bild., Eig., Anal. *L. Behr-Bregowski* 2 1517.
- Methyl-*i*-Amyl-Imidazol, Bild., Eig., Anal. *L. Behr-Bregowski* 2 1520.
- Methyl-Amyl-Imidazolylmercaptan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-amy-imidazol *L. Behr-Bregowski* 2 1516.
- Methyl-*i*-Amyl-Imidazolylmercaptan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-*i*-amy-imidazol *L. Behr-Bregowski* 2 1520.
- Methylanilin, Einw. von  $\text{NCl}_3$  u.  $\text{Cl}$  auf freies u. salzs. — *W. Hentschel* 3 2645; Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäure-Estern u. -Bromiden, Vergl. mit Aethylanilin *C. A. Bischoff* 3 3174, 3176, 3179.
- Methylanilin-Chlorhydrat, Darst., Eig., Anal. *R. Scholl, R. Escales* 2 3134.
- $\alpha$ -Methylanilino-buttersäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3175.
- $\alpha$ -Methylanilino-propionsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3175.
- Methyl-*o*-anisylhydrazino-isoxazol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Acetessigsäure-*o*-anisylhydrazoximanhydrid *R. Schiff, G. Viciani* 1 1164.
- Methyl-Anisyl-Keton, Einw. von  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2833.
- Methyl-apoharmin, Bild., Eig., Anal., Salze *O. Fischer* 3 2488.
- ms*-Methyl-aposafanon, Bild. aus *ms*-Methyl-phenazoniumjodid *O. Fischer, O. Hepp* 1 392.
- Methylazimido-carbanilids. Phenyl-methylazimidophenyl-harnstoff.
- Methylazimido-dimethylanilin s. Dimethylamino-methylazimido-benzol.
- Methylazimidophenyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2853.
- Methylazimido-sulfocarbanilid s. Phenyl-methylazimidophenyl-thioharnstoff.
- p*-Methyl-benzaldehyd s. *p*-Tolylaldehyd.
- Methyl-benzanilid, Ueberf. in Methyl-benznitranilid *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- Methyl-benznitranilids. Methyl-*p*-nitrophenylbenzamid.
- $\beta$ -Methyl-benzoxazol (Aethenyl-*o*-aminophenol), Bild. aus *o*-Aminophenol u. Acetessigsäureäthylester, Eig., Anal. *St. v. Niementowski* 3 3070.
- $\beta$ -Methyl-benzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäure-Aethylester s. Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$ .
- Methyl-benzoparoxazin, Bild., Eig., Anal. d. Pt-salzes *R. Stoermer, H. Brockerhof* 2 1641.
- Methyl-benzsulfanilid, Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- Methyl-Benzyl-Anilin, Bild. bei Einw. von Methyl-anilin auf Benzylbenzamidimidchlorid, Eig., Nitroverb. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1789.

- Methyl-benzyliden-isoxazon  
s. Benzaldehyd-Methylisoxazon.
- Methyl-benzyl-isoxazon, Bild.,  
Eig., Anal., Salze, Anal. u. Con-  
stitut. ders., Hydrazon *B. Schiff,*  
*G. Viciani* 1 1160.
- Methyl-biuret, Bild., Eig., Anal.,  
Nitrosoverb. *E. Fischer, F. Frank*  
3 2617.
- Methyl-brom-hexamethylen, Bild.,  
Eig., Anal., Reduct. zu Methyl-  
hexamethylen *N. Zelinsky* 2 1534,  
1537.
- symm.* - Methyl-*p*-Bromphenyl-  
Harnstoff, Bild., Eig., Anal. *O.*  
*Degner, H. v. Pechmann* 1 650.
- Methyl-*p*-Bromphenyl-Nitramin  
s. *p*-Bromdiazobenzolsäure-*N*-  
methylester.
- Methyl-butallyl-carbinol, Einw.  
von HBr, Ueberf. in Dibrom-2,5-  
hexan *M. Schramm* 1 636.
- Methyl-3-butanonal-2 *s. i*-Butyryl-  
formaldehyd.
- Methyl-*n*-Butyl-Amin, Spectro-  
metr. Untersuch. *J. W. Brühl* 1 160.
- asymm.* - Methyl-*n*-Butyl-Hydra-  
zin, Spectrometr. Unters. *J. W. Brühl*  
1 161, 168.
- Methyl-(*tert.*)Butyl-Keton, Ab-  
sorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude*  
1 944.
- Methyl-*i*-Butyryläthyl-Keton,  
s.  $\omega$ -Dimethylävalinsäure-methyl-  
keton.
- Methyl-chinaldon-*ps*-Chlorben-  
zoylat, Bild., Eig., Anal., Con-  
stitut. *L. Knorr, P. Rabe* 1 927.
- Methyl-chinaldon-*ps*-Jodmethy-  
lat, Darst., Eig., Anal., Ident. mit  
 $\gamma$ -Methoxychinaldinjodmethylat, Con-  
stitut. *L. Knorr* 1 925.
- N*-Methyl- $\alpha$ -chinolon, Bild. aus  
 $\alpha$ -Aethoxychinolin u. CH<sub>3</sub>J, *F.*  
*Anal. L. Knorr* 1 930.
- N*-Methyl- $\gamma$ -chinolon, Bild. aus  
 $\gamma$ -Methoxychinolin u. CH<sub>3</sub>J *L. Knorr,*  
*Ed. Fertig* 1 937.
- Methyl-chlor-isoxazon, Bild.,  
Eig., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1  
1160.
- Methyl-*p*-Chlorphenyl-Nitr-  
amin s. *p*-Chlordiazobenzolsäure-*N*-  
methylester.
- Methyl-1-chlor-4-phtalazin,  
Bild., Anal. von Salzen, Einw. von  
*H. J. S. Gabriel, G. Eschenbach* 3  
3025.
- Methyl-cinnamyliden-isoxa-  
zolon s. Zimmtaldehyd-methylisoxa-  
zolon.
- m*-Methyl-cumaron, Bild., Eig.,  
Anal., Pikrat *R. Stoermer, H. Schmidt*  
2 1706.
- o*-Methyl-cumaron, Bild., Eig.,  
Anal., Pikrat *R. Stoermer, H. Schmidt*  
2 1707.
- p*-Methyl-cumaron, Bild., Eig.,  
Anal., Pikrat *R. Stoermer, H. Schmidt*  
2 1706.
- Methyl-cyan-essigsäure-Aethyl-  
ester, Ueberf. in Dimethyl- u. Me-  
thyl-propyl-Cyan-essigsäure-Aethyl-  
ester *J. D. Granger* 1 1055.
- Methyl-2-cyan-4-*i*-propyl-3-*i*-  
carboätyril, Bild., Eig., Anal.,  
Ueberf. in Methyl-2-*i*-propyl-3-*i*-  
carboätyril *J. N. Lehmkühl* 1 892.
- Methyl-cyanursäure, Bild., Eig.,  
Anal., Ca-salz, Ueberf. in Cyanur-  
säure-trimethylester *E. Fischer, F.*  
*Frank* 3 2615.
- Methyl-7-diäthoxy-6,8-chlor-  
2-purin, Bild., Eig., Anal., Ueberf.  
in Methyl-7-oxy-äthoxy-chlor-purin  
u. Methyl-7-dioxy-6,8-purin *E. Fischer*  
2 1848.
- Methyl-9-diäthoxy-chlor-purin,  
Bild. aus Methyl-9-äthoxy-8-dichlor-  
2,6-purin u. aus Methyl-9-trichlor-  
purin, Eig., Anal., Verh. gg. HCl  
*E. Fischer* 2 1855.
- Methyl-Diäthyl-Amin, Bild. aus  
Thebeninjodäthylat, Anal. d. Au-  
salzes *M. Freund, H. Michaels* 2  
1381.

- Methyl-Diallyl-Amin, Bild., Eig. A. Partheil, H. v. Broich 1 618.
- $\mu$ -Methyl-diamino-benzimidazol, Bild., Sulfat, Eig. u. Anal. dess. R. Nietski, H. Hagenbach 1 541.
- Methyl-dibrompropyl-ammoniumbromid, Darst., Eig. Ueberf. in d. Chlorid A. Partheil, H. v. Broich 1 619.
- Methyl-dibrompropyl-ammoniumchlorid, Pt- u. Au-salz A. Partheil, H. v. Broich 1 619.
- Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Theobromin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-trichlorpurin u. Heteroxanthin, Einw. v. Na-äthylat, wss. Alkali,  $\text{NH}_3$  E. Fischer 3 2402, 2406, 2411.
- $\beta$ -Methyl-dimethylamino-cumarin, Darst., Eig., Anal. H. v. Pechmann 1 277.
- Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propionsäure-*p*-Bromanilid, Darst., Eig., Anal., Molekulargew.-Bestimm., Spalt. dch. Salzs., Einw. von NaOH L. Balbiano 1 291.
- Methyl-3-dimethyl-4-heptanol-2-disäure, Darst., Eig., Ueberf. in *i*-Campherphoron F. Tiemann 1 249.
- $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -merkapto-pentiazolin, Bild., Eig., Anal., Oxydat. zu Aminohexansulfosäure M. Kahan 2 1321.
- $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -merkapto-pentiazolin-Methyläther, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Pt-salz M. Kahan 2 1322.
- Methyl-2-dimethyl-3-pentandisäure *s. \alpha, \beta, \beta*-Trimethyl-glutar-säure.
- Methyl-2-dimethyl-3-pentan-non-4-disäure (Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ ), Constat., Verh. gg. *p*-Bromphenylhydrazin, Reduct.-Vers. mit Al-amalgam L. Balbiano 1 289, 292, 2 1901.
- Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure-Aethylester, Verh. gg. Al-amalgam, *p*-Bromphenylhydrazin u. Hydroxylamin L. Balbiano 1 292.
- Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure-*p*-Bromphenylhydrazon, Constat., Verh. bei der Hydrolyse u. Destill. im Vacuum, Ueberf. in d. *p*-Bromanilid d. Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propan-säure L. Balbiano 1 290.
- $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -phenyl-pentiazolin, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Pt-salz M. Kahan 2 1320.
- $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -phenyl-pentoxazolin, Bild., Eig., Anal., Pikrat, Pt-salz M. Kahan 2 1319.
- $\beta$ -Methyl-*N*-dimethyl-pyrroli-dylammoniumjodid, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH W. Euler 2 1990.
- $\mu$ -Methyl-dinitro-benzimidazol, Bild., Eig.,  $\text{NH}_4$ -salz R. Nietski, H. Hagenbach 1 543.
- Methyl-Dinitrotolyl-Nitrosamine (F. 123—124° u. 128—128.5°), Bild., Eig., Anal. J. Pinnow 1 840.
- Methyl-1-dioximinoäthyl-3-isoxazolonoxim-1, Bild., Eig., Anal., Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_4$  u. grüner Salpetersäure, Ueberf. in d. Anhydrid d. Methyl-1-oximinoacetyl-3-isoxazolonoxims-2 R. Scholl, W. Baumann 2 1298.
- Methyl-1- $\alpha, \gamma$ -dioximinobutylisoxazolonoxim-1, ist die von Claisen aus Acetessigaldehyd erhalt. Verb.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$  R. Scholl 2 1292.
- Methyl-7-dioxy-2,6-purin (Heteroxanthin, Methyl-7-xanthin), Constat. E. Fischer 1 554; Bild. aus Methyl-7-dichlor-2,6-purin und Methyl-7-äthoxy-6(?)-chlor-2-purin, Eig., Anal., Salze, Entsteh. im Organismus ders. 3 2403.
- Methyl-7-dioxy-6,8-purin, Bild., Eig., Anal., Ag- u. Ba-Salze, Methylir. E. Fischer 2 1850, 1852.

- Methylen-diphenyl-diketo-tetrahydroglyoxalin s. Vinylidenoxanilid.
- Methyl-4-diphenyl-1,4-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 848.
- Methyl-di-*p-i*-propylphenyl-kyanidin, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2009.
- Methyl-Dithiänyläthyl-Keton (Methyl-acetyl-dithiänyl-methan), Bild., Eig., Anal., Phenylhydrason *A. Nahke* 2 2040.
- $\beta$ -Methyl-divinyl (Isopren), Bild. aus Methyl-*N*-trimethyl-pyrrolidylammoniumjodid, Eig., Ueberf. in Dichlorhydrin *W. Euler* 2 1990.
- $\beta$ -Methyl-divinyl-Dichlorhydrin, Bild., Eig., Anal. *W. Euler* 2 1990.
- Methylen-bishydrorescin (Formaldehydverb.  $C_{15}H_{20}O_4$ ), Bild., Eig., Anal., Constitut. *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1802.
- Methylen-bishydroresorcin, Ueberf. in d. Anhydrid  $C_{13}H_{14}O_3$ , d. Acridinderivat  $C_{13}H_{15}NO_2$  u. d. Monoketonsäure  $C_{13}H_{13}O_5$  *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1802.
- Methylen-bishydroresorcin-Anhydrid, Bild., Eig., Ueberf. in d. Acridinderivat  $C_{13}H_{15}NO_2$  *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1802.
- Methylen-diacetylaceton, Bild., Eig., Uebf. in Diacetyl-dihydrolutidin *M. Scholtz* 2 2296.
- Methylen-di-*o*-benzoësäuresulfonid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Kaerppen* 2 1266.
- Methylendioxy-flavon, Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1083.
- Methylen-piperazin (von Rosdalsky), Mol.-Gew., Constitut. *A. Ladenburg, W. Herz* 3 3044.
- Methylen-rhamnonsäurelacton, Bild., Eig. *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.
- Methylen-weinsäure, Bild. *K. Weber, B. Tollens* 3 2513.
- Methylformamid-azo-benzol s. Methyl-amino-carbonyl-azobenzol.
- Methyl-Formazyl-Keton, Uebf. in Acetodiphenyl-tetrazoliumchlorid *E. Wedekind* 3 2996.
- Methyl-furfural-isoxazon s. Furfural-methylisoxazon.
- Methyl-furfural, Darst. aus Rhamnose, Condensat. mit Phloroglucin, Diresorcin, Pyrogallol *E. Votoček* 2 1195.
- Methyl-furfural-Phloroglucid, Bild., Eig., Anal., Verwend. zur quantitat. Bestimm. d. Methylfurfurols bez. d. Methylpentosen, Benzoylverb. *E. Votoček* 2 1198.
- Methylglyoxal-phenylosazon, Bild. aus Acetylcarbinoloxim, Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 2 2059.
- N*-Methyl-granatamin, Constitut. *R. Willstätter* 3 2697.
- Methyl-Gruppen, Einfluss d. — im Benzolkern auf Verkett. *C. A. Bischoff* 3 2773; Platzwechsel von — mit OH u. H *E. Erlenmeyer sen.* 3 2961.
- Methyl-guanidin, Bild. aus Dimethyl-1,7-guanin, Anal. des Pikrats *E. Fischer* 3 2414.
- Methyl-7-guanin s. Methyl-7-amino-2-oxy-6-purin.
- Methyl-harmalin, Bild., Eig., Anal., Addit. von  $CH_3J$  *O. Fischer* 3 2484.
- Methyl-harmin, Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von  $CH_3J$ , Oxydat. zu Methyl-harminsäure *O. Fischer* 3 2482.
- Methyl-harminsäure, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer* 3 2486.
- $\delta$ -Methyl-harnsäure (von v. Loeben) ist vermuthl. ein Gemisch von Methyl- $\beta$ - u. Methyl-1-Harnsäure *E. Fischer, H. Clemm* 3 3093.
- Methyl-1-harnsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Di-

- methyl-1,3-harnsäure *E. Fischer, H. Clemm* 3 3092.
- Methyl-7-harnsäure ( $\gamma$ -Methylharnsäure), Bild. aus Methyl-7-*ps*-harnsäure, Uebf. in 3,7-( $\delta$ -)Dimethylharnsäure, *Eig., Anal. E. Fischer* 1 563; Bild. aus Methyl-7-trichlorpurin, *Eig., Ueberf. in Sarkosin ders.* 2 2225; Bild. aus Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin, *Anal. E. Fischer, Ach* 2 2218.
- Methyl-9-harnsäure, Bild. aus Methyl-9-trichlorpurin, *Eig., Anal. E. Fischer* 2 2225.
- Methyl-1-*ps*-harnsäure, Bild., *Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-1-harnsäure E. Fischer, H. Clemm* 3 3091.
- Methyl-7-*ps*-harnsäure, Bild. aus Methyl-7-aramil, Uebf. in Methyl-7-harnsäure, *Eig., K-salz E. Fischer* 1 561.
- Methylharnstoff, Bild. aus *i*-Cyansäuremethylester u.  $\text{NH}_3$ , *Eig. O. Degner, H. v. Pechmann* 1 650; Einw. v.  $\text{COCl}_2$ , Verb. mit Methylparabansäure *E. Fischer, F. Frank* 3 2610, 2614.
- Methylharnstoff, Methylparabans., Bild., *Eig., Anal., Einw. von Alkalien, Phenylhydrazin, salpetrig. Säure E. Fischer, F. Frank* 3 2609.
- Methyl-2-heptandion-3,6 s.  $\omega$ -Dimethylävalinsäure-methylketon.
- Methyl-Heptylen-Keton s. Tanacetketon.
- N*-Methyl-hexahydronicotinsäure-Methylester s. Dihydroarecolin.
- Methyl-hexamethylen, Bild. bei Einw. von HJ auf Toluol bei hoher Temp., *Eig., Umwandl. in Dimethylpentamethylen W. Markownikoff, Karpowitsch* 2 1217; Bild., Reindarst. aus Methyl-bromhexamethylen, *Eig., Anal., Verb. gg. Br u. conc. HNO\_3, Ident. mit d. aus*
- $\alpha$ -Methylpimelins. erbalt. Prod., Isomerisat. *N. Zelinsky* 2 1532, 1537.
- $\beta$ -Methyl-hexamethylenalkohol, Bild., *Eig., Einw. von HJ u. HBr, Ueberf. in Methylhexamethylen N. Zelinsky* 2 1534.
- Methyl-1-cyclo-hexanon-5, Darst. aus *i*-Pulegon bez. dess. Oxim, Constanten, Na-bisulfitverb., Semicarbazon *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 23; Einw. von  $\text{NH}_3$ .OH *C. Harries, F. Lehmann* 3 2730.
- Methyl-2-hexanon-3-säure s.  $\omega$ -Dimethyl-ävalinsäure.
- Methyl-hexanon-Semioxamazon, Bild., *Eig., Anal. W. Kerp, K. Unger* 1 593.
- Methyl-3-cyclo- $\Delta^2$ -hexanon (Keton,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ ), Bild. aus Methylcyclo-hexanon-carbonsäure, *Constit. J. A. Callenbach* 1 639.
- Methyl-cyclo-hexanon-carbonsäure-Aethylester, Acider u. neutraler Ester, Darst., *Eig., Anal., Mol.-Refract., Constit., Verb. gg. Na-äthylat, Umwandl. d. neutralen in d. aciden Ester, Verb. gg. FeCl\_3, Ueberf. beider Ester in dies. i-Propylverb. u. in Methyl-3-cyclo- $\Delta^2$ -hexanon J. A. Callenbach* 1 639; Absorpt.elekt.Schwingung. *P. Drude* 1 956.
- Methyl-Hexyl-Keton, Absorpt. elekt. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Ueberf. in *i*-Nitroso-methyl-hexylketon *L. Behr-Bregowski* 2 1515.
- Methyl-hydroecgonidin-Aethylester, Bild., *Eig., Anal., Constit., Addit. von CH\_3J, Salze u. Anal. ders. R. Willstätter* 1 705, 717.
- Methyl-hydroecgonidin-äthylester-Jodmethylat, Bild., *Eig., Anal., An-salz u. Anal. dess., Spalt. dch. KOH (Ueberf. in Hydrotropiliden-carbonsäure) R. Willstätter* 1 706, 718.
- Methyl-hydroresorcin s. Hydroresorcin.

- Methyl-hydrotropidin (Dimethyl- $\beta$ -tetrahydro-benzylamin), Bild. bei Einw. von KOH auf Hydrotropidinjodmethylat u. Methylhydrotropidinjodmethylat, Eig., Anal., Constitut., Salze u. Anal. ders., Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  *R. Willstätter* 1 725, 727.
- Methyl-hydrotropidin-Chlormethylat, An-salz u. Anal. dess. *R. Willstätter* 1 727.
- Methyl-hydrotropidin-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Verb. beim Destill. d. wss. Lsg., Ueberf. in Hydrotropiliden *R. Willstätter* 1 726.
- $\beta$ -Methyl-hydroxylamin, Molekularrefract. *J. W. Brühl* 1 169; Anal. d. Chlorhydrates u. Pt-salzes, Einw. von HCl *C. Kjellin* 2 1894; Einw. von Nitrosobenzol *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2280; Bild., Combinat. mit Diazoniumsalzen *dies.* 2 2283.
- Methyl-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3 s. *tert. i*-Butylglykol- $\beta$ -hydroxylamin.
- Methyl-7-hypoxanthin s. Methyl-7-oxy-6-purin.
- Methyl-1-indol, Bild. bei d. Einw. von HJ auf Methyl-1-chlor-4-phtalazin, von Zn + HCl auf Methyl-1-phtalazin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3029.
- m*-Methyl-Indol- $\alpha$ -carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1051.
- Methyl-isoxazon, Condensat. prodd. mit Aldehyden u. Aceton *R. Schiff, M. Betti* 2 1337.
- Methyl-isoxazon- $\beta$ -carbonsäure-Aethylester, Bild., Eig., Einw. von Alkali, Ident. mit *Ruhemann's* Methyl-pyroxoloncarbonsäureäthylester *L. Claisen, Haase* 2 1431.
- Methyl-jod-hexamethylen, Bild., Eig., Reduct. zu Methylhexamethylen, Einw. von  $\text{AlBr}_3$  *N. Zelinsky* 2 1534, 1537.
- Methyl-1-jod-4-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Pt-salz, Uebf. in Methyl-1-phtalazin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3026.
- $\alpha$ -Methyl-keto-dihydrobenzoparathiazin, Bild., Eig., Anal. *O. Unger, G. Graff* 3 2895.
- Methylketo-diphenyl-tetrazoliumchlorid s. Aceto-diphenyl-tetrazoliumchlorid.
- $\alpha$ -Methyl-keto-hexamethylen, Eig. des Oxims u. Semicarbazons *N. Zelinsky* 2 1533 Anm.
- $\beta$ -Methyl-keto-hexamethylen, Darst. aus Pulegon, Eig., Oxim, Semicarbazon, Reduct. zu  $\beta$ -Methyl-hexamethylenalkohol *N. Zelinsky* 2 1532.
- $\beta$ -Methyl-keto-hexamethylen-Oxim, Darst., Eig. *N. Zelinsky* 2 1533.
- Methyl-keto-isoxazon-Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1342.
- $\alpha$ -Methyl-ketopentamethylen-Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- $\beta$ -Methyl-ketopentamethylen-Semicarbazon, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1542.
- Methylkohlen-saures Magnesium, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Szwary* 2 1836.
- N*-Methyl-lepidon, Verh. gg. Halogenalkyle *L. Knorr* 1 930; Bild. aus  $\alpha$ -Alkoxyepidinen u.  $\text{CH}_3\text{J}$  *ders.* 1 931.
- Methyl-2-methen-3-heptanon-6 s. Tanacetketon.
- Methyl-Methylazimidophenyl-Nitrosamin, Bild., Eig. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2859.
- Methyl-2-methylol-3-heptanon-6-ol-3 (Ketonglykol,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ ), Bild. aus Tanacetone, Eig., Uebf. in Tanacetogendioxyd *F. Tiemann, F. Semmler* 1 440.

- ms*-Methyl-naphthophenazonium-Salze, Darst., Eig., Verh., Ueberf. in *ms*-Methyl-rosindulin u. in *ms*-Methylrosindon *O. Fischer, E. Hepp* 1 392.
- Methyl- $\beta$ -Naphthyl-Amin, Darst., Eig., Anal., Nitroverb. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1785.
- Methyl- $\alpha$ -naphthylhydrazinoisoxazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1165.
- Methyl- $\beta$ -naphthylhydrazinoisoxazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1166.
- Methyl- $\beta$ -Naphthyl-Nitramin s.  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure-*N*-methyl-ester.
- Methyl- $\beta$ -Naphthyl-Nitrosamin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl- $\beta$ -naphthyl-amin *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1785.
- Methylnitramin, Ueberf. in Dimethylnitramin dech. Diazomethan *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 647; Bild. bei Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff, von  $\text{NH}_3$  auf asymm. Methylnitroharnstoff und beim Nitriren von Methylharnstoff *dies.* 1 651.
- Methyl-*p*-Nitrobenzyl-Amin, Darst., Eig., Anal. von Salzen *C. Paal, H. Sprenger* 1 62.
- Methyl-*m*-nitrobenzyliden-isoxazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1338.
- Methyl-*m*-Nitrobenzyl-Sulfid, Bild., Eig., Anal., Reduct. *Ed. Lutter* 1 1070.
- asymm.-Methyl-Nitro-Harnstoff, Bild. beim Nitriren von Methylharnstoff, Eig., Anal., K-salz u. Anal. dess., Ueberf. in Methylnitramin *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 652.
- symm.-Methyl-Nitro-Harnstoff, Bild. bei Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff, Eig., Anal., K-salz u. Anal. dess. *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 651.
- Methyl-Nitro-methylazimido-phenyl-Nitrosamin, Bild., Eig. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857.
- sec.-Methyl-nitro-pentamethylen, Darst. aus d. Fraction 69--71<sup>o</sup> d. kaukas. Naphta, Eig., Reduct. *W. Markownikoff* 2 1224.
- Methyl-nitro-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *R. Störmer, H. Brockerhof* 2 1639.
- Methyl-*p*-nitrophenyl-Benzamid (Methyl-benznitranilid), (von Hess), Bild. aus Methylbenzanilid, Spalt., Constitut. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- p*-Methyl-*o*-nitrophenyl-brenztraubensäure, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon u. Anal. dess., Reduct. *A. Reissert* 1 1050.
- Methyl-*o*-Nitrophenyl-Nitramin s. *o*-Nitrodiazobenzolsäure-*N*-methylester.
- Methyl-*p*-Nitrophenyl-Nitramin s. *p*-Nitrodiazobenzolsäure-*N*-methylester.
- Methyl-3-*p*-nitrophenyl-1-nitro-4-pyrazolon-5 (Pikrolonsäure), Darst., Verwend. zur Abscheid. von Basen *L. Knorr* 1 914.
- Methyl-*i*-Nitroso-hexyl-Keton, Darst., Eig., Reduct. zu Methylaminohexyl-keton *L. Behr-Bregowski* 2 1515.
- Methyl-*i*-nitroso-isoxazon, Bild., Eig. *R. Schiff, M. Betti* 2 1342.
- Methyl-nitroso-nitro-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-nitro-phenmorpholin *R. Störmer, H. Brockerhof* 2 1639.
- Methyl-nitroso-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Nitroso-nitro-methyl-phenmorpholin *R. Störmer, H. Brockerhof* 2 1638.
- Methyl-nitroso-urethan, Ueberf. in Diazomethan dech. wss. Alkali *F. Hoffmann* 1 816.

- Methyl-*m*-Nitro-*o*-tolyl-Nitramin s. *m*-Nitro-diazo-*o*-toluolsäure-*N*-Methylester.
- Methyl-*o*-Nitro-*p*-tolyl-Nitramin s. *o*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure-*N*-Methylester.
- Methyl-*o*-Nitro-*p*-tolyl-Nitrosamin, Einw. von  $\text{HNO}_3$  *J. Pinnow* 1 839.
- Methyl-noropiansäure, Constitut., Ester, Verb. m. Tetrahydrochinolin, Bild., Eig., Anal. ders. *C. Liebermann* 1 691.
- Methyl-noropiansäure-Aethylester, *ps*- u. *n*-. Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann* 1 692.
- Methyl-noropiansäure-Tetrahydrochinolid, Bild., Eig., Anal., Constitut. *C. Liebermann* 1 693.
- Methylol-2-amino-2-propandiol-1,3 s. *tert*-*i*-Butylglycerylamin.
- Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1,3 s. *tert*-*i*-Butylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin.
- Methylorangé, Dynam. Untersuch. üb. d. Bild. d. — *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 670; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- Methyl-Oxäthyl-Amin, Bild. aus Thebain, Eig., Anal. d. Aus-salzes *M. Freund, E. Gübel* 2 1387.
- $\mu$ -Methyl-oxazol- $\alpha$ -carbonsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-salz *M. Oesterreich* 2 2258.
- $\mu$ -Methyl-oxazolin, Darst., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2495.
- Methyl-1-oximinoaceto-3-isoxazolonoxim-2, Bild., Eig., Anal., Einw. von Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Diazobenzol, Na- u. Ag-salz *R. Scholl, Baumann* 2 1800.
- Methyl-1-oximinoaceto-3-isoxazolonoxim-2-Anhydrid, Bild., Eig., Anal. *R. Scholl, M. Baumann* 2 1299.
- Methyl-1- $\beta$ -oximinoäthyl-3-isoxazolonoxim-2 (Verb.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ ), Darst., Eig., Anal., Einw. von rauch. Salpetersäure,  $\text{N}_2\text{O}_4$  u.  $\text{N}_2\text{O}_2$  *R. Scholl, M. Baumann* 2 1289, 1297; Bild. bei d. Einw. von Hydroxylamin-chlorhydrat auf *i*-Nitroso-acetessigester, Anal. *M. Z. Jovitschitsch* 3 2421.
- m*-Methyl-*p*-oxy-acetophenon (*m*-Aceto-*o*-kresol), Bild., Eig., Anal. *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1770.
- o*-Methyl-*p*-oxy-acetophenon (*o*-Aceto-*m*-kresol), Bild., Eig., Anal. *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1770.
- $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxy-adipinsäure (Hexanol-säure-1-methylsäure-5), Bild., Eig., Anal., Dest., Ueberf. in Capro- $\delta$ -lacton- $\delta$ -carbonsäure *Fr. Fichter, W. Langguth* 2 2051.
- Methyl-7-oxy-äthoxy-chlor-2-purin, Bild. aus Methyl-7-diäthoxy-6,8-chlor-2-purin, Eig., Anal. *E. Fischer* 2 1849.
- Methyl-*o*-oxybenzyliden-isoxazolono s. Salicylaldehyd-methylisoxazolono.
- Methyl-7-oxy-6-chlor-2-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Methylir., Uebf. in Methyl-7-oxy-6-purin *E. Fischer* 3 2406, 2409.
- Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-7-trichlorpurin u. Methyl-7-äthoxy-8-dichlor-2,6-purin, F., Methylir. *E. Fischer* 2 1847; Bild. aus Oxy-8-dichlor-2,6-purin, Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-7-harnsäure *E. Fischer, Ach* 2 2212; Bild. aus Methyl-7-trichlorpurin, F. *E. Fischer* 3 2403.
- Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild. aus Methyl-9-äthoxy-8-dichlor-2,6-purin, F., Methylir. *E. Fischer* 2 1855; Bild. aus Methyl-9-trichlorpurin, Eig. ders. 2 2224.

- m*-Methyl-*N*-oxy-indol-*a*-Carbonsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1052.
- Methyl-*p*-oxyphenylhydrazinoisoxazon, Bild., Eig. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1166.
- Methyl-7-oxy-6-purin (Methyl-7-hypoxanthin), Bild. aus Methyl-7-oxy-6-chlor-2-purin, Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dimethyl-1,7-hypoxanthin *E. Fischer* 3 2409.
- Methyl-pentamethylen (Methylcyclopentan), Bild. aus Hexamethylen u.  $\beta$ -Methylpentamethylenalkohol, Eig., Anal., Verh. *N. Zelinsky* 1 388; Bild. aus Hexamethylen *W. Markownikoff* 2 1217; Bild. aus Jodbez. Amino- $\beta$ -methylpentamethylen, Isolir. aus d. Fraction 69—71<sup>o</sup> d. kaukas. Naphta, Darst. aus Amino- u. Chlor-Hexamethylen, Eig., Einw. von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Br} + \text{AlCl}_3$  *ders.* 2 1222.
- $\beta$ -Methyl-pentamethylenalkohol, Ueberf. in Methylpentamethylen *N. Zelinsky* 1 390.
- Methyl-phenmorpholin, Bild., Eig., Anal., Salze, Harnstoff, Sulfharnstoff, Phenylharnstoff, Phenylsulfharnstoff, Acetyl- u. Benzoyl-Verb., Pikrat, Nitroverb. *R. Stoermer, H. Brockerhof* 2 1635.
- Methyl-phenmorpholon, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Doss) *C. A. Bischoff* 3 2927.
- Methyl-phenosafranin, Darst., Eig., Anal., Salze, Acetylprod. *O. Fischer, E. Hepp* 1 401.
- Methyl-*p*-phenoxylessigsäurepyrazolon, Bild., Eig., Anal., Methylin. *C. C. Howard* 2 2104.
- Methyl-phenyl-anilino-thiobiazolin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Busch, H. Ridder* 1 854.
- Methyl(*a*)-phenyl(*a*)-benzenylamidin (Benzenyl-methyl-phenyl-amidimidin), Bild., Eig., Anal., Constitut., Jodhydrat, Pikrat, Ueberf. in Dimethyl(*ab*)-phenyl(*a*)-benzenylamidin, Spalt. *H. v. Pechmann* 2 1782.
- N*-Methyl-*a*-phenyl- $\gamma$ -chinolon, Bild., Eig., Anal. *L. Knorr, Ed. Fertig* 1 939.
- $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -desylen-Itaconsäure, Darst., Eig., K-salz, Piperidinsalze *H. Stobbe* 1 96.
- p*-Methyl-phenylendiamin, Ueberf. in Methylphenosafranin *O. Fischer, E. Hepp* 1 401.
- symm.-Methyl-Phenyl-Harnstoff, Bild., Eig., Anal. u. Mol.-Gew.-Bestimm. *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 650.
- asymm.-Methyl-Phenyl-Hydrazin, Molekularrefract. *J. W. Bruehl* 1 168; Einw. auf Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann* 3 2877.
- Methyl-phenylhydrazinoisoxazon, Bild., Eig., Anal., Einw. von  $\text{NaOH}$  *R. Schiff, G. Viciani* 1 1162.
- Methyl-phenylimidazol, Bild., Eig., Anal., Salze *L. Behr-Bregowski* 2 1522.
- Methyl-phenylimidazon, Bild., Eig., Anal. *L. Behr-Bregowski* 2 1523.
- Methyl-phenylimidazolylmercaptan, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Methyl-phenylimidazol *L. Behr-Bregowski* 2 1522.
- Methyl-phenyl-itaconsäure-Diäthylester, Darst., Eig., Condens. mit Benzil u. Aceton *H. Stobbe* 1 95.
- Methyl(*a*)-phenyl(*a*)- $\beta$ -naphthyl(*b*)-benzenylamidin (Benzenyl-methyl-phenyl-amid- $\beta$ -naphthylimidin), Bild., Eig., Anal., Jodhydrat, Constitut. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1784.
- Methyl(*a*)-phenyl(*b*)- $\beta$ -naphthyl(*a*)-benzenylamidin (Benzenyl-methyl- $\beta$ -naphthyl-amid-

- phenylimidin), Bild., Eig., Anal., Constitut., Jodhydrat *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1784.
- Methyl-Phenyl-Nitramin u. Diazobenzolsäure-*N*-Methylester.
- Methyl(*a*)-phenyl(*a*)-*m*-nitrophenyl(*b*)-benzenylamidin (Benzenyl-methyl-phenylamid-*m*-nitrophenyl-imidin), Bild., Eig., Anal., Jodhydrat *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1786.
- Methyl(*a*)-phenyl(*b*)-*m*-nitrophenyl(*a*)-benzenylamidin (Benzenyl-methyl-*m*-nitrophenylamid-phenyl-imidin), Bild., Eig., Anal., Jodhydrat *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1787.
- Methyl-3-phenyl-1-*i*-nitroso-4-pyrazolon-5, Bild. aus  $\beta$ -Methylbenzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester, Eig., Anal., Reduct. zu Rubazonsäure, Oxydat. zu Methylphenyl-nitro-pyrazolon-5 *O. Unger, G. Graff* 3 2397.
- Methyl-3-phenyl-1-pyrazolon-5, Constitut. *L. Knorr* 1 928.
- Methyl-phenyl-pyrimidon-carbonsäure-Aethylester, Bild., Eig. *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 1491.
- Methyl-Phenyl-Semicarbazid, Bild., Eig., Anal., Oxydat. dch. HgO *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 649.
- Methyl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Salze, Reduct., Einw. von CH<sub>3</sub>J, Phtalsäureanhydrid, Chloral, Benzaldehyd *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3026.
- Methyl-1-phtalazin-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3031.
- Methyl-1-phtalazin-Phtalon, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3033.
- Methyl-1-phtalazon, Ueberf. in Methyl-1-chlor-4-phtalazin, Bild. bei d. Einw. von HJ auf Methyl-chlor-4-phtalazin, Bild. von Acetophenon-*o*-carbonsäurehydrazon-Jodmethylat aus — *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3025, 3028, 3032 Anm.
- Methyl-physciol, Bild. aus Atranorin, Eig., Anal. *O. Hesse* 1 360.
- Methyl-Propyl-Acetylen, Bild., Eig. *J. Welt* 2 1494.
- Methyl-Propyl-Aminoacetal, Bild., Eig., Anal., Au-salz, Pikrat u. Anal. ders. *R. Stoermer, F. Prall* 2 1513.
- Methyl-Propyl-Aminoacetal-Jodmethylat, Eig., Ueberf. in Dimethylaminoacetal *R. Stoermer, F. Prall* 2 1513.
- Methyl-2-isopropyl-3-*i*-carbo-styryl, Bild., Eig., Anal. *J. N. Lehmkuhl* 1 892.
- Methyl-propyl-cyan-essigsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal. *J. D. Granger* 1 1055.
- Methyl-3-*i*-propyl-6-cyclo- $\Delta^2$ -hexenon (Keton, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O), Bild. aus der 6-Carbonsäure, Eig., Anal., Oxim u. Anal. dess. *J. A. Callenbach* 1 644.
- Methyl-3-*i*-propyl-6-cyclo- $\Delta^2$ -hexenon-6-carbonsäure, Darst. Eig., Anal., Ag-salz u. Anal. dess., Ueberf. in d. Keton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O *J. A. Callenbach* 1 644.
- Methyl-3-*i*-propyl-6-cyclo- $\Delta^2$ -cyclohexenon-6-carbonsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. *J. A. Callenbach* 1 643.
- Methyl-*i*-propyliden-isoxazon, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. NaOH, Salze, Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. Diazobenzolchlorid *R. Schiff, M. Betti* 2 1340.
- Methyl-Propyl-Keton, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944; Verh. gg. Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2267.
- Methyl-*p*-*i*-propylphenyl-oxy-pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2007.

- $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -*i*-propyl-pyrrol, Bild., Eig., Anal. *F. Tiemann, F. Semmler* 1 484.
- Methyl-pyriculin (Base  $C_8H_5N$ ), Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Salze, Constitut. *M. Oesterreich* 2 2258.
- Methylpyrotartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3089.
- Methyl-pyroxoloncarbonsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch.  $KOH$ . *S. Ruhemann* 1 1086.
- $\beta$ -Methyl-pyrrolidin, Ueberf. in  $\beta$ -Methyl-*N*-dimethyl-pyrrolidylammoniumjodid *W. Euler* 2 1990.
- N*-Methyl-pyrrolidin, Darst., Eig., Ident. mit d. von Liebermann u. Cybalski aus Hygrinsäure erhalt. Base, Salze, Anal. d. Pikrats *G. Ciamician, A. Piccinini* 2 1790; Auffass. d. Atropin-, Cocain-, Granatanin u. Nicotin-Basen als Abkömmlinge d. — *R. Willstaetter* 3 2679, 2698.
- N*-Methyl-pyrrolin, Bild., Eig. u. Anal. d. An-salzes, Reduct. zu *N*-Methyl-pyrrolidin *G. Ciamician, A. Piccinini* 2 1790.
- ms*-Methyl-rosindon, Bild. aus *ms*-Methyl-naphthophenazoniumjodid u. aus *ms*-Methylrosindulin, Verh., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 1 395.
- ms*-Methyl-rosindulin, Bild. aus *ms*-Methyl-naphthophenazoniumjodid, Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Ueberf. in *ms*-Methyl-rosindon *O. Fischer, E. Hepp* 1 394.
- Methyl-rosindulin, Bild. aus Chlor-naphthophenazoniumchlorid, Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1829.
- o*-Methyl-salicylochlorphosphin, Darst., *F. R. Anschütz* 1 223.
- Methyl-3-salicylsäure, Einwirk. von  $PCl_3$  *R. Anschütz* 1 223.
- Methyl-3-salicylsäurechlorid, Bild., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Methylschwefligsaures Magnesium, Bild., Eig., Anal., Constitut. *E. Searvasy* 2 1837.
- Methyl-sinapinsäure, Bild., Eig., Formel, Oxydat. *J. Gadamer* 2 2331.
- Methyl-sinapinsäure-Methylester, Bild., Eig., Formel, Verseif. *J. Gadamer* 2 2331.
- N*-Methyl-tetrahydronicotinsäure-Methylester s. Arecolin.
- Methyl-1-tetrahydrophthalazin, Bild., Eig., Anal. von Salzen, Dibenzoylverb. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3080.
- Methyl-thebenol, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, H. Michaels* 2 1381.
- $\beta$ -Methyl-*m*-tolimidazol (Aethenyl-*m-p*-toluylendiamin), Bild. aus salzs. *m,p*-Toluylendiamin u. Acetamid bez. Aethylacetat *St. v. Niementowski* 3 3064, 3070.
- Methyl-*p*-toluidopropyl-phthalimid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. alzsäure *M. Fränkel* 3 2505.
- Methyl-toluylendiamin ( $CH_3:NH_2 : NH:CH_3 = 1:3:4$ ), Bild., Eig., Ueberf. in *N-m*-Dimethyl-benzimidazol *J. Pinnow* 3 3122.
- Methyl-*o*-tolylhydrazino-isoxazonon, Bild., F., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1165.
- Methyl-*p*-tolylhydrazino-isoxazonon, F., Anal. *R. Schiff, G. Viciani* 1 1165.
- Methyl-*p*-Tolyl-Keton, Einw. von  $TeCl_4$  *E. Rust* 3 2834.
- Methyl-*o*-Tolyl-Nitramin s. *o*-Diazotoluolsäure-*N*-methylester.
- Methyl-*p*-Tolyl-Nitramin s. *p*-Diazotoluolsäure-*N*-methylester.
- Methyl-tolyl-(*o,m,p*-)-nitrophenyl-phendihydrotriazin, Bild., Eig., Anal. *E. Noelling, F. Wegelin* 3 2603.
- Methyl-tolyl-*m*-oxyphenyl-phendihydrotriazin, Bild., Eig., Anal. *E. Noelling, F. Wegelin* 3 2603.
- Methyl-tolyl-*m*-sulfophenyl-phendihydrotriazin, Bild., Eig., Anal. *E. Noelling, F. Wegelin* 3 2603.
- Methyl-7-trichlorpurin, Verh.

- gg. Alkalien *E. Fischer* 2 1847; Bild. eines Gemisches mit Methyl-9-trichlorpurin bei d. Methylir. von Trichlorpurin, Ueberf. in Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin u. Methyl-7-harnsäure *ders.* 2 2224; Bild. aus Methyl-7-dichlor-2,6-purin, Uebf. in Methyl-7-oxy-8-dichlor-2,6-purin 3 2402.
- Methyl-9-trichlor-purin, Verb. gg. Alkalien *E. Fischer* 2 1853, 1856; Bild. eines Gemisches mit Methyl-7-trichlorpurin bei d. Methylir. von Trichlorpurin, Umwandl. in Methyl-9-oxy-8-dichlor-2,6-purin u. Methyl-9-harnsäure *ders.* 2 2224.
- Methyl-N-trimethyl-pyrrolidyl-ammoniumjodid, Bild., Eig., Anal., Einw. von KOH *W. Euler* 2 1990.
- Methyl-Trinitrotolyl-Nitramin s. Trinitro-diazotoluolsäure-N-Methylester.
- Methyl-Trinitrotolyl-Nitrosamin, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow* 1 839.
- N-Methyl-tropanin, Bezeichn. als Tropan *R. Willstätter* 3 2693.
- N-Methyl-tropenin, Bezeichn. als Tropen *R. Willstätter* 3 2693.
- Methyl-tropinsäure, Constitut. *R. Willstätter* 3 2691.
- N-Methyl-tropolin, Bezeichn. als Tropenol *R. Willstätter* 3 2693.
- N-Methyl-troponin, Bezeichn. als Tropanon *R. Willstätter* 3 2693.
- Methyl-1-aramil, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Methyl-1-ps-harnsäure *E. Fischer, H. Clemm* 3 3091.
- Methyl-7-aramil, Bild. aus Alloxan, Eig., Ueberf. in Methyl-7-ps-harnsäure *E. Fischer* 1 561.
- Methyl-xanthin, Verss. zur Bild. von — aus HCN (nach Gauthier) *E. Fischer* 3 3131.
- Methyl-7-xanthin s. Methyl-7-dioxy-2,6-purin.
- Milchsäure, Absorpt. elektr. Schwingung, *P. Drude* 1 945.
- inact. Milchsäure, Bild. aus Glucose deb. *Bacillus mycoides O. Emmerling* 2 1870.
- Mineralöle, Zers. hochsiedender — bei d. Destillat. u. beim Kochen *C. Engler* 3 2911.
- Molekular-Association, Einfluss auf d. Erniedr. d. Gefrierpunkte u. d. osmot. Druck von Legg. *H. Crompton* 3 2720.
- Molekulargewicht von Körpern im flüss. Zustande *I. Traube* 1 276.
- Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten, Kritik d. älteren Methoden, molekularvolumetr. Methode *I. Traube* 1 265, 273.
- Molekularrefraction einiger Amine, Nitrile, Cyanide, Nitro- und Nitroso-Verbb., Oxime u. s. w. *I. Traube* 1 43, 45; von Hydrazin, Hydroxylamin u. Substitutionsprodd. *ders. J. W. Brühl* 1 165, 170.
- Molekularvolumetrische Methode zur Bestimm. d. Mol.-Gew. *I. Traube* 1 273.
- Monohydrazidine, Bild., Constitut., Verb., Einw. von Formaldehyd, Uebergang in Dihydrazidine, Dihydrotriazine, Dihydrotriazole *A. Pinner* 2 1871.
- Morphenol (Phenol  $C_{14}H_8O_2$ ), Bild. aus Brommorphenol-methyläther, Eig., Acetat, Constit. *E. Vongerichten* 3 2441.
- Morphenol-methyläther, Bild. aus Methylmorphimethin *E. Vongerichten* 3 2440.
- Morphin, Constitut. *M. Freund* 2 1357; N-freie Spaltungsprodd. d. — *E. Vongerichten* 3 2439.
- Morphin-methylhydroxyd, Constitut., Verb. gg.  $CH_3J$  *E. Vongerichten* 1 355.
- Morpholin, Darst. aus Dioxäthylamin, Kp. *L. Knorr* 1 918.

- Mucobromsäure, Verb. gg. Anilin  
*C. Liebermann* 1 694.
- Mucochlorsäure, Verb. gg. Anilin  
*C. Liebermann* 1 695.
- Mucor racemosus, Einleit. alkohol.  
Gährungen deh. — *O. Emmerling*  
1 454.
- Murexidreaction, Geschichte u.  
Ausführung d. — *E. Fischer* 2  
2236 Anm.
- N.
- Naphta, Kaukasische, Spec. Gew.  
d. niedrig sied. Bestandth., Vork.  
cycl. KW-stoffe in ders., Isolir. von  
cyclo-Pentan u. KW-stoff  $C_7H_{14}$   
(Dimethyl-cyclo-pentan [?]) aus —  
*W. Markownikoff* 1 974.
- Naphtalin, Ueberf. in Phtalonsäure  
u. Phtalsäure *J. Procházka* 3 3108.
- $\beta$ -Naphtalazin, Bild., Eig., Anal.  
*A. Pinner, A. Salomon* 2 1886.
- $\beta$ -Naphtalin-azo-oxynaphtochinon,  
Bild., Eig., Anal. *F. Kehr-  
mann, M. Goldenberg* 2 2130.
- $\alpha$ -Naphtalindiazocyanide, Bild.,  
Eig., Anal. d. Anti-Verb. *A. Hantzsch,  
K. Danziger* 3 2545.
- $\beta$ -Naphtalindiazocyanido, Bild.,  
Eig., Anal. d. Anti-Verb. *A. Hantzsch,  
K. Danziger* 3 2546.
- $\alpha$ -Naphtalin-Diazo phenylsul-  
fon, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch,  
M. Singer* 1 315.
- $\alpha$ -Naphtalin-syn-diazosulfonat,  
Darst., Eig., Anal. d. K-salzes,  
Ueberf. in  $\alpha, \alpha$ -Azonaphtalin *A.  
Hantzsch, M. Schmiedel* 1 79.
- $\beta$ -Naphtalin-syn-diazosulfonat,  
Darst., Eig., Ueberf. in  $\beta, \beta$ -Azo-  
naphtalin *A. Hantzsch, M. Schmiedel*  
1 81.
- Naphtene, Nachweis d. — in KW-  
stoffgemischen *C. Engler, Th. Leh-  
mann* 2 2367; Nachweis in d. De-  
stillat-prodd. d. schottischen Schie-  
fertheeröls *F. Heusler* 3 2747; in  
Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grü-*  
*Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXX.*
- ning 3 2918; in d. bei d. Destillat.  
schwerer Mineralöle unt. Ueberdruck  
erhalt. Zersetzungsölen *C. Engler, C.  
Schneider* 3 2920.
- Naphten-Paraffin-Gemische(aus  
Schiefertheor), Bild., Eig., Anal.,  
Einw. von rauch. Salpetersäure, Br  
*F. Heusler* 3 2749.
- $\beta$ -Naphtenyl-hydrazidin, Bild.,  
Eig., Anal., Pikrat, Einw. von Form-  
aldehyd, Benzaldehyd, Zimmtal-  
dehyd, Essigsäureanhydrid, Na-nitrit,  
Ueberf. in Dinaphtyl-dihydrotriazol  
*A. Pinner, A. Salomon* 2 1879.
- $\beta$ -Naphtimidoäther, Einw. von  
Hydrazin *A. Pinner, A. Salomon* 2  
1879.
- $\alpha$ -Naphtochinon, Condensat. mit  
Pyrogallol u.  $\alpha$ -Naphtol zu Oxy-  
alphylläthern *S. Blumenfeld, P. Fried-  
länder* 2 1464, 3 2565; Verb. gg.  
 $FeCl_3$  *H. Wichelhaus* 2 2200.
- $\beta$ -Naptochinon, Einw. von Alphy-  
hydrazinon *E. Bamberger* 1 513;  
Ueberf. in Di- $\beta$ -naphtochinoxyd mit  
 $FeCl_3$  *H. Wichelhaus* 2 2199; Con-  
densat. mit Pyrogallol, Resorcin u.  
 $\alpha$ -Naphtol zu Oxy-alphylläthern *S.  
Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2567.
- $\alpha$ -Naphtofurfuran, Bild., Eig.,  
Anal. *J. Hesse* 2 1438; Bild., Eig.,  
Anal., Pikrat *R. Stoerner, Gieseke*  
2 1703.
- $\beta$ -Naphtofurfuran, Bild., Eig.,  
Anal. *J. Hesse* 2 1439; Bild., Eig.,  
Anal., Pikrat *R. Stoerner, Gieseke*  
2 1702.
- $\beta$ -Naphtofurfuran-carbonsäure,  
Bild., Eig., Anal. *R. Stoerner,  
Gieseke* 2 1703.
- Naphtoketocoumaran, Bild., Eig.,  
Anal., Ueberf. in Naphtoflavon-  
derivate *G. Ullmann* 2 1468.
- $\alpha$ -Naphtol, Sulfurir. unt. versch.  
Bedingg. *P. Friedländer, R. Taussig*  
2 1456; Phosphorylir. *W. Auten-  
rieth* 2 2380.
- $\beta$ -Naphtol Phosphorylir. *W. Auten-  
rieth* 2 2380.

- rieth 2 2377; Einw. von  $\text{SeOCl}_2$ , *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2825.
- $\beta$ -Naphthol-Aether, Einw. von  $\text{SeOCl}_2$ , *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2823.
- Naphthol-1-amino-2-sulfosäure-5, Bild. aus Naphthol-1-sulfosäure-5-azobenzol-2, Anal., Uebf. in Aminonaphthol-1,2 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 51.
- $\beta$ -Naphtholdioxim s. Oxy-7- $\beta$ -naphthochinondioxim-1,2.
- Naphthol-1-disulfosäure-2,5, Verh. gg. Diazoverbb. *L. Gattermann, H. Schulze* 1 55.
- Naphthol-1-disulfosäure-2,7, Bild. aus  $\alpha$ -Naphthol-trisulfosäure-2,4,7 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1463.
- Naphthol-1-disulfosäure-3,6, Bild. aus Naphthalintrisulfosäure-1,3,6, Nitro-naphthalindisulfosäure-3,6 u.  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfosäure, Eig., Combinat mit Diazoverbb., Uebf. in Naphthylendiamin-1,3-sulfosäure-6. Salze *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1462.
- Naphtholdisulfosäure von Freund, Ident. m. Naphthol-1-disulfosäure-3,6 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1462.
- $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure von Gürke u. Rudolph, Ident. mit Naphthol-1-disulfosäure-3,6 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1462.
- OH-Naphthol-2-disulfosäure-3,6-[azo-Nitro-p-phenylendiamin-azo]-Naphthol-2-disulfosäure-3,6-OH s. Nitrobenzol-bisazo- $\beta$ -naphthol-3,6-disulfosäure.
- $\beta$ -Naphthofurazan s. Oxy-7- $\beta$ -naphthochinon-1,2-dioximhydrat.
- $\beta$ -Naphthol-methyläther, Einw. von  $\text{PCl}_5$  *W. Autenrieth* 2 2379.
- Naphthol-1-sulfosäure-2, Darst., Eig., Anal. d. K-salzes, Ident. mit d. von Baum bei Einw. von Chlorsulfosäure in Eg.-lsg. erhalt. Säure *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1457, 1459.
- Naphthol-1-sulfosäure-3, Darst. aus Naphthylamino-1-sulfosäure-3 u.  $\gamma$ -Aminonaphtholsulfosäure, Nichtbild. aus  $\alpha$ -Naphthylamin-3,8-disulfosäure u. Wasser bei  $180^\circ$ , Eig., Anal. d. Zn-salzes *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1458.
- Naphthol-1-sulfosäure-4, Abscheid. aus techn. Prodd. mittels d. Zn-salzes, Na-salz, Anal. u. krystallograph. Untersuch. d. Zn-salzes (Burwell) *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1458.
- Naphthol-1-sulfosäure-5, Darst., Anal. d. Zn-salzes, Ueberf. in Nitroso-2-naphthol-1-sulfosäure-5 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1459.
- Naphthol-1-sulfosäure-7, Darst. aus Oxy-1-naphthol-2-disulfosäure-4,7 bez. Oxy-1-naphthol-2-sulfosäure-7 Eig., Ba- u. Zn-salz, Nitrosoverb., Verh. gg. Diazoverbb. *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1460.
- Naphthol-2-sulfosäure-6, Einw. von salpetr. Säure *R. Nietski, T. Knapp* 1 187.
- $\alpha$ -Naphtholsulfosäure von Baum, Ident. mit Naphthol-1-sulfosäure-2 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1459.
- Naphtholsulfosäure-azofarbstoffe, Bedingg. d. Alkaliechtheit *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1461.
- $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren, Reindarst., Trenng. (Zn-salze) *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1456.
- Naphthol-1-trisulfosäure-2,4,7, Bild., Eig., Anal. d. Ba-salzes, Ueberf. in Naphthol-1-disulfosäure-2,7 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1463.
- Naphthophenosafranin, Bild. aus *i*-Rosindulin, Salze, Eig. u. Anal. dors., Constitut. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 2 1566.
- $\alpha$ -Naphtoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\alpha$ -Naphtoxyl-acetaldehydhydrat *R. Stoermer, Giescke* 2 1703.
- $\beta$ -Naphtoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal. *J. Hesse* 2 1439; Bild., Eig.,

- Anal., Ueberf. in  $\beta$ -Naphtoxyl-acetaldehydhydrat *R. Stoermer, Gieseke* 2 1701.
- $\alpha$ -Naphtoxyl-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Ueberf. in  $\alpha$ -Naphtofurfuran *R. Stoermer, Gieseke* 2 1703.
- $\beta$ -Naphtoxyl-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Phenylhydrazon, Oxim, Ueberf. in  $\beta$ -Naphto- $\alpha$ -furfuran *R. Stoermer, Gieseke* 2 1701.
- $\beta$ -Naphtoxyl-acetaldoxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -Naphtoxyl-acetonitril *R. Stoermer, Gieseke* 2 1702.
- $\beta$ -Naphtoxyl-acetonitril, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, Gieseke* 2 1702.
- $\beta$ -Naphtoyl-hydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1881.
- $\alpha$ -Naphtylamin, Einw. von Oxalester *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 770.
- $\beta$ -Naphtylamin, Einw. von Oxalester *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 771.
- Naphtylamin-1-disulfosäure-3,8, Verh. beim Erhitzen mit Wasser auf 180° *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1458.
- $\alpha$ -Naphtylchloracetal s.  $\omega$ -Chloracetyl- $\alpha$ -naphtol.
- $\beta$ -Naphtyl-dioxamid, Bild. aus  $\beta$ -Naphtylamin u. Oxalester, Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 771.
- Naphtylendiamin-1,2, Darst. aus der 3- bez. 5-Sulfosäure, Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$  *L. Gattermann, H. Schulze* 1 53, 55; Einw. von Oxalester *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 772; Einw. auf Aposafarin *O. Fischer, C. Giesen* 3 2494.
- Naphtylendiamin-1,4, Einw. von Oxalester *R. Meyer, Wilh. Müller* 1 772.
- Naphtylendiamin-1,5, Darst., Einw. von Oxalester *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 773.
- Naphtylendiamin-1,8, Darst., Einw. von Oxalester *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 775.
- Naphtylendiamin-1,2-sulfosäure-3, Bild. aus *p*-Nitrobenzazo-2-naphtylamin-1-sulfosäure-3, Anal., Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$ , Ueberf. in Naphtylendiamin-1,2 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 54.
- Naphtylendiamin-1,2-sulfosäure-5, Bild. aus Benzolazo-2-naphtylamin-1-sulfosäure-5, Anal., Ueberf. in Naphtylendiamin-1,2 *L. Gattermann, H. Schulze* 1 53.
- Naphtylendiamin-1,3-sulfosäure-6, Bild. aus  $\alpha$ -Naphtol-disulfosäuren-3,6 versch. Herkunft *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1462.
- Naphtylen-1,4-dioxamid, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 773.
- Naphtylen-1,5-dioxamid, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 774.
- Naphtylen-1,5-dioxaminsäure, Bild., Eig., Na-salz u. Anal. dess. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 774.
- Naphtylen-1,4-dioxaminsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 772.
- Naphtylen-1,5-dioxaminsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 774.
- Naphtylen-1,2-oxamid (Dioxynaphtochinolin, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 772.
- $\beta$ -Naphtyliden-naphtoylhydrazid, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1885.
- $\beta$ -Naphtyl-nitramin s.  $\beta$ -Diazonaphthalinsäure.
- $\beta$ -Naphtyl-oxamid, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 772.
- $\beta$ -Naphtyl-oxaminsäure, Bild., Eig., Anal., Na-salz *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 772.

- $\alpha$ -Naphthyl-oxaminsäure-Äthylester, Bild., Eig. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 770.
- $\beta$ -Naphthyl-oxaminsäure-Äthylester, Bild., Eig., Anal. *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 771.
- $\beta$ -Naphthyl-tetrazol, Bild., Eig., Anal., Salze, Methyl- u. Äthyläther *A. Pinner, A. Salomon* 2 1881.
- i*-Narcotin, Verss. zur Spalt. in opt. active Componenten, *d*- u. *r*-weins., traubens. Salz, Addit. von  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  *E. Bandow* 2 1745.
- i*-Narcotin-äthylchlorid, Bild., Eig., Pt-salz u. Anal. dess. *E. Bandow* 2 1746.
- i*-Narcotin-äthylhydroxid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Wasser *E. Bandow* 2 1746.
- i*-Narcotin-äthyljodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Chlorid u. Hydroxyd *E. Bandow* 2 1746.
- i*-Narcotin-methylhydroxyd, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Wasser *E. Bandow* 2 1747.
- i*-Narcotin-methyljodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Pt-doppelsalz d. Chlorides u. Anal. dess. *E. Bandow* 2 1746.
- Natriumchromat, Löslichk. in W. von 18°, Spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius, R. Funk* 2 1718, 1720.
- Natriumdiselenosulfarsenat, Einw. von  $\text{NaSH}$  *C. Messinger* 1 803.
- Natriumfluorid, Löslichk. in W. von 18°, Spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius, R. Funk* 2 1718.
- Natrium-malonsäurediäthylester, Einw. von Diäthylsulfondijodmethan *C. A. Bischoff* 1 488.
- Natriumsulfit, Activir. von O dch. — *W. P. Jorissen* 2 1953.
- Natriumthioselenid, Darst., Eig., Anal. *C. Messinger* 1 805.
- Natronkalk, Darst. von — *W. Hempel* 1 208.
- Nekrologe auf H. Kunheim (*C. Liebermann*) 1 789, E. Jahns (*E. Fischer*) 1 907, R. Fresenius (*E. Fischer*) 2 1349, P. Schützenberger 2 1544, P. C. Plügge 2 1727, W. Preyer 2 1813, Victor Meyer (*C. Liebermann*) 2 2157, E. Drechsel (*M. Siegfried*) 2 2168, P. Schottländer (*E. Fischer*) 2 2173, R. Heidenhain (*F. Rühlmann*) 3 2383, H. Guilbert 3 2385, F. Stohmann (*W. Ostwald*) 3 2561, 3214, E. Baumann (*A. Kossel*) 3 3197, C. W. Blomstrand (*P. Klason*) 3 2739, 3227.
- Neokosmium, Litt. über — *U. Winkler* 1 13.
- Nephromin, Vork., Eig., Anal., Bezieh. zu Physcion *O. Hesse* 2 1989.
- Nickelarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 1915.
- Nickelhydroxyd, Reduct. zu Hydroxydul dch.  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1915.
- Nickelhydroxydul, Einw. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1914.
- Nicotin, Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$ , Constitut. *A. Pictet, P. Genequand* 2 2117.
- Nicotin-chlormethylat-Chlorhydrat, Bild., Eig., Anal. *A. Pictet, P. Genequand* 2 2119.
- Nicotin-dijodhydrat, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Monojodhydrat *A. Pictet, P. Genequand* 2 2119.
- Nicotin-dijodmethylat, Bild., Eig., Anal. *A. Pictet, P. Genequand* 2 2118.
- Nicotin-*i*-methylhydroxyd, Bild., Eig., Oxydat. zu Trigonellin *A. Pictet, P. Genequand* 2 2122.
- Nicotin-*i*-monochlormethylat, Bild., Eig., Anal., Pt-salz *A. Pictet, E. Genequand* 2 2121.
- Nicotin-monojodhydrat, Bild. Eig., Anal., Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  *A. Pictet, P. Genequand* 2 2120.
- Nicotin-monojodmethylat, Bild.,

- Fig., Anal., Einw. von  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ClI}_3\text{J}$   
A. Pictet, P. Genequand 2 2118.
- Nicotin-*i*-monojodmethylat,  
Bild., Eig., Anal., Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{O}$  A. Pictet, P. Genequand 2  
2119, 2121.
- Nicotin-*i*-monojodmethylat-  
Jodhydrat, Bild., Eig., Anal.,  
Ueberf. in Nicotin-*i*-monojodmethy-  
lat A. Pictet, P. Genequand 2 2120.
- Nicotinsäure, Bild. aus d. Verb.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$  (aus *o*-Toluchinolin) A.  
Edinger 3 2420.
- Nitramid, Bezieh. zur untersalpetri-  
gen Säure (*i*-Nitramid), Constitut.  
A. Hantzsch 2 2358.
- i*-Nitramid, Bezeichn. für untersal-  
petrige Säure A. Hantzsch 2 2357.
- Nitramin, Bild. bei Einw. von Diazo-  
methan auf Nitroharnstoff O. Degner,  
H. v. Pechmann 1 648.
- Nitramine, Aromatische (Diazo-  
säuren), Darst., Eig., Anal., Unter-  
scheid. von Nitrosaminen J. Pinnow  
1 833; Darst., Eig., Anal., Umlager.  
in Nitroanilin E. Bomberger 2 1248.
- Nitrierungsproducte, Eigenthüml.  
— von Phenolen K. Auwers 1 755.
- Nitrite, Umwandlung in Cyanide  
W. Kerp 1 610.
- m*-Nitro-*p*-acetoxy-benzonitril  
(*o*-Nitro-*p*-cyan-phenylacetat),  
Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  
*o*-Nitro-*p*-cyan-phenol K. Auwers,  
H. Roehrig 1 997.
- Nitro-5-acetylamino-2-benzo-  
säure s. Acetyl-*m*-nitroanthranil-  
säure.
- Nitroäthan-azo-*o*-chlorbenzol,  
Bild., Eig. C. Kjellin 2 1968.
- m*-Nitro-anilin, Verkett. mit  $\alpha$ -  
Bromfettsäureestern C. A. Bischoff  
3 2766; Reduct. zu *m*-Azoxy- u. *m*-  
Azo-Anilin E. Noelling, F. Four-  
neaux 3 2934, 2938.
- o*-Nitro-anilin, Verkett. mit  $\alpha$ -Brom-  
fettsäureestern C. A. Bischoff 3 2764.
- p*-Nitro-anilin, Verkett. mit  $\alpha$ -Brom-  
fettsäureestern C. A. Bischoff 3  
2767.
- $\beta$ -*p*-Nitro-anilino-*i*-butter-  
säureäthylester, Bild., Eig., Anal.  
C. A. Bischoff 3 2768.
- $\alpha$ -*p*-Nitroanilino-propion-  
säure, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff  
3 2767.
- $\alpha$ -*m*-Nitroanilino-propionsäure-  
äthylester, Bild., Eig., Anal. C.  
A. Bischoff 3 2766.
- $\alpha$ -*o*-Nitroanilino- $\alpha$ -propion-  
säureäthylester, Bild., Eig., Anal.  
C. A. Bischoff 3 2765.
- $\alpha$ -*p*-Nitroanilino- $\alpha$ -propion-  
säureäthylester, Bild., Eig., Anal.,  
Verseif. C. A. Bischoff 3 2767.
- m*-Nitro-anissäure, F. K. Auwers  
2 1477.
- m*-Nitro-anissäure-Methylester,  
F., Reduct. K. Auwers 2 1477.
- Nitro-1-anthrachinon, F. C. Graebe,  
S. Blumenfeld 1 1117.
- m*-Nitro-anthranilsäure (Amino-  
2-nitro-5-benzo-*o*-säure), Bild.,  
Eig., Anal., Diazotir., Combinat. mit  
H-säure H. Rupe 1 1097.
- Nitro-apoharmin, Bild., Eig., Anal.  
O. Fischer 3 2483.
- o*-Nitro-benzaldehyd, Bild. aus  
*o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure A.  
Reissert 1 1041.
- p*-Nitro-benzaldehyd, Bild. aus  
*p*-Nitrophenylbrenztraubensäure A.  
Reissert 1 1049; Reduct. zu *p*-Az-  
oxybenzaldehyd A. Kirpal 2 1598.
- o*-Nitrobenz-dimethylacetal,  
Darst., Eig., Anal. E. Fischer, G.  
Giebe 3 3058.
- p*-Nitrobenz-dimethylacetal,  
Darst., Eig., Anal. E. Fischer, G.  
Giebe 3 3057.
- p*-Nitro-benzaldehyd-*o*-sulfosäu-  
re, Bild. aus *p,p*-Dinitro-stilben-*o*,  
*o*-disulfosäure, Eig., Salze A. G.  
Green, A. R. Wahl 3 3101.
- p*-Nitrobenzal-aminoguanidin,  
Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Di-

- azobenzolchlorid *E. Wedekind* 1 448.
- m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim, Alkylir. *C. Kjellin* 2 1891.
- p*-Nitro-benzaldoxim, Bild. aus  $\beta$ -*p*-Nitrobenzyl-hydroxylamin *C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1897.
- o*-Nitro-benzaldoxim-Methyl-ester, Bild. aus Bisnitrosyl-*o*-nitrobenzyl, *Eig., Anal. C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna* 2 1900.
- o*-Nitro-benzanilid, Verh. gg. Dimethylanilin u.  $\text{POCl}_3$  *E. Noetting* 3 2589.
- o*-Nitro-benzoölsäure, Bild. aus *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure, *Anal. A. Reissert* 1 1042.
- Nitro- $\gamma$ -benzoölsäure, Bild. d. Ammonium- und Phenylhydrazin-Salzes aus Nitrobenzoylsuperoxyd, *Eig., Anal. I. Vanino* 2 2004.
- Nitrobenzol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 964; Einw. von Na *W. Löb* 2 1572.
- Nitro-benzolazimid, Bild. aus Aminonitrobenzolazimid, *Eig., Anal., Identific. mit Hofmann's Nitroazimid aus Dinitranilin R. Nietski, H. Hagenbach* 1 544.
- o*-Nitrobenzol-azo-acetessigsäureäthylester, Bild., *Eig. C. Kjellin* 2 1968.
- p*-Nitrobenzol-azo-acetessigsäureäthylester, Bild., *Eig. C. Kjellin* 2 1968.
- o*-Nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naphthol, Darst. aus  $\beta$ -Naphtochinon u. *o*-Nitrophenylhydrazin, *Eig., Anal. Identificir. mit d. Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol u. *o*-Nitrodiazobenzolmethyl-ester E. Bamberger* 1 515.
- p*-Nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naphthol, Darst. aus  $\beta$ -Naphtochinon u. *p*-Nitrophenylhydrazin, *Eig., Anal., Identificir. mit d. Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol u. *p*-Nitrodiazobenzol E. Bamberger* 1 515.
- p*-Nitrobenzol-azo-2-naphthylamin-1-sulfosäure-3, Bild. aus Naphthylamin-1-sulfosäure-3 u. *p*-Nitrodiazobenzolchlorid, *Anal. d. Natsalzes, Reduct. zu Naphtylendiamin-1,2-sulfosäure-3 I. Gattermann, H. Schlee* 1 54.
- o*-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, Bild., *Eig., Anal. F. Kehrmann, M. Goldenberg* 2 2129.
- p*-Nitrobenzol-azo-oxynaphtochinon, Bild., *Eig., Anal. F. Kehrmann, M. Goldenberg* 2 2129.
- Nitrobenzol-bisazo- $\beta$ -naphthol-3,6-disulfosäure (*OH*-Naphthol-2-disulfosäure-3,6-[azo-Nitro-*p*-phenylendiamin-azo]-Naphthol-2,6-disulfosäure-3,6-*OH*), Bild., *Eig., Anal. d. Natsalzes C. Bülow, E. Mann* 1 986.
- p*-Nitro-benzoldiazocyanide, Verh. geg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2558.
- p*-Nitrobenzol-diazoniumchlorid, Saures —, Bild., *Eig., Anal. A. Hantzsch* 1 1155.
- Nitro-benzoldiazoniumchloride Darst. in fester Form, *Eig., Einw. von K-sulfid A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 89.
- m*-Nitro-benzoldiazosulfonsäure, Darst., *Eig., Anal. d. Syn- u. Antikalium-salzes, Uebf. in m-nitrophenylhydrazindisulfons. K und m-Nitrophenylhydrazin A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 91.
- o*-Nitro-benzoldiazosulfonsäure, Darst. u. *Anal. d. Syn- u. Antikaliumsalzes, Uebf. in o-nitrophenylhydrazindisulfons. K und o-Nitrophenylhydrazin A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 91.
- p*-Nitro-benzoldiazosulfonsäure, Darst., *Eig., Anal., Syn- und Antisalze, Anal. ders., Uebf. in p-Nitrophenylhydrazindisulfonsäure u. p-Nitrophenylhydrazin A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 90.

- o*-Nitro-benzonitril, Bild. aus *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, Anal., Rk. mit thiophenhalt. Bzl. u. Schwefelsäure *A. Reissert* 1 1089.
- Nitro-benzoylamino-diazobenzolchlorid, Bild., Eig., Anal., Farbstoff mit R-salz *C. Bülow, E. Mann* 1 984.
- ?-Nitro-benzoylsuperoxyd, Darst., Eig., Anal., Einw. von alkoh. NH<sub>3</sub>, Phenylhydrazin *L. Vanino* 2 2004.
- m*-Nitro-benzylalkohol, Reduct. *Ed. Lutter* 1 1065.
- p*-Nitro-benzylanilin, Darst. aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Anilin, Eig., Anal., Reduct. *C. Paal, H. Sprenger* 1 69.
- o*-Nitrobenzyl-*i*-benzaloxim, Darst., Eig., Anal., Uebf. in *β*-*o*-Nitrobenzyl-hydroxylamin *C. Kjellin, K. Kuylenstjerna* 1 517.
- m*-Nitro-benzylchlorid, Einw. von KCNS *Ed. Lutter* 1 1066.
- o*-Nitro-benzylchlorid, Rk. mit Hydroxylamin *C. Paal, H. Poller* 1 58; Uebf. in *o*-Dinitro-*α*-cyanidibenzyl *S. Gabriel, G. Fischenbuch* 3 3018.
- m*-Nitro-benzyldisulfid, Bild., Eig., Anal. *Ed. Lutter* 1 1068.
- β*-*o*-Nitrobenzyl-hydroxylamin, Bild. aus *o*-Nitrobenzyl-*i*-benzaloxim u. *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitro-*i*-benzaloxim, Eig., Chlorhydrat u. Anal. dess., Einw. von KCNO *C. Kjellin, K. Kuylenstjerna* 1 517; Einw. von HCl *C. Kjellin* 2 1895; Einw. von Br-wasser *C. Kjellin, K. Kuylenstjerna* 2 1900.
- β*-*p*-Nitrobenzyl-hydroxylamin, Einw. von Br-wasser *C. Kjellin, K. Kuylenstjerna* 2 1897.
- o*-Nitro-benzylidenbromid, Bild. aus *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, Eig., Anal., Uebf. in *o*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon *A. Reissert* 1 1013.
- m*-Nitro-benzylmercaptan, Bild., Eig., Anal., Oxydat., Reduct., Uebf. in Methyl-*m*-nitrobenzylsulfid *Ed. Lutter* 1 1068.
- o*-Nitrobenzyl-*o*-nitro-*i*-benzaloxim, Entst. bei d. Einw. von salpetrig. Säure auf Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamin, Eig., Anal. *C. Paal, H. Sprenger* 1 60; Uebf. in *β*-*o*-Nitrobenzyl-hydroxylamin *C. Kjellin, K. Kuylenstjerna* 1 517.
- m*-Nitro-benzylrhodanid, Darst., Eig., Anal., Einwirk. conc. Schwefelsäure *Ed. Lutter* 1 1066.
- m*-Nitro-benzylsulfid, Bild., Eig., Anal. *Ed. Lutter* 1 1072.
- m*-Nitro-benzylverbindungen, Darst. *Ed. Lutter* 1 1065.
- m*-Nitro-*ω*-brom-acetophenon s. *m*-Nitrophenacylbromid.
- o*-Nitro-*p*-brom-anilin, Bild. aus *p*-Bromdiazobenzolsäure, F., Anal. *F. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260.
- Nitro-brom-anissäure von *Balbiano*, Constitut. *K. Auwers* 2 1478.
- o*-, *m*-, *p*-Nitro-brom-benzol, Geschw. d. Umsetz. mit Dipropylamin *N. Menschutkin* 3 2968.
- Nitro-brom-cumaron, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, O. Richter* 2 2096.
- Nitro-brom-methan, Condensat. mit Formaldehyd *L. Henry* 2 2207; Darst. *J. Tcherniac* 3 2588.
- o*-Nitro-*p*-brom-methylanilin, Bild. aus *p*-Bromdiazobenzolsäure-*N*-methylester, F., Anal. *F. Bamberger, A. Stiegelmann* 2 1260.
- p*-Nitro-*o*-brom-phenetol, Bild. aus *p*-Nitro-phenetol, Eig., Reduct. zu *o*-Brom-*p*-phenetidin *A. Piutti* 2 1173.
- Nitro-3-brom-5-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Nitro-5-brom-3-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Nitro-brom-trimethylenglykol, Bild., Eig. *L. Henry* 2 2207.
- tert.*-Nitro-*i*-butylglycerin, Re-

- duct. zu *tert.-i*-Butylglyceryl- $\beta$ -hydroxylamin *O. Piloty, O. Ruff* 2 1657; Reduct. zu *tert.-i*-Butylglyceryl-amin *dies.* 2 2062.
- Nitro-*i*-butylglykol, Reduct. zu *tert.-i*-Butylglykol- $\beta$ -hydroxylamin *O. Piloty, O. Ruff* 2 2058; Reduct. zu *tert.-i*-Butylglykolamin *dies.* 2 2068.
- Nitro-caffein, Reduct. mit Na-amalgam *H. Brunner, H. Leins* 3 2586.
- Nitro-chinindolin, Bild., Eig., Anal. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3021.
- o*-Nitro-*p*-chlor-anilin-Nitrat, Uebf. in *o*-Nitro-*p*-chlor-diazobenzolsäure *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1262.
- m*-Nitro-*o*-chlor-benzoësäure, Darst., Uebf. in d. Aethylester *H. Rupe* 1 1099.
- m*-Nitro-*o*-chlor-benzoësäure-Aethylester, Darst., Einw. von Phenylhydrazin *H. Rupe* 1 1099.
- m*-Nitro-chlor-benzol, FF. von Gemischen von — mit *p*-Dibrombenzol *B. Pawlewski* 3 2806.
- o*-Nitro-chlor-benzol, Temp. d. Umsetz. mit *o*-Nitro-phenolkalium *C. Häussermann, Eug. Bauer* 1 738.
- p*-Nitro-chlor-benzol, FF. von Gemischen von — mit *p*-Dibrombenzol *B. Pawlewski* 3 2806; Temp. d. Umsetz. mit *o*-Nitrophenolkalium *C. Häussermann, Eug. Bauer* 1 738.
- Nitro-chlor-cumaron, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, O. Richter* 2 2096.
- o*-Nitro-*p*-chlor-diazobenzolsäure (*o*-Nitro-*p*-chlor-phenylnitramin), Bild., Eig., Anal., Umlager. in *p*-Chlor-*o, o*-dinitranilin *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1262.
- o*-Nitro-*p*-chlor-methylanilin, Bild. aus *p*-Chlordiazobenzolsäure-*N*-methylester, F., Anal. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1261.
- o*-Nitro-*p*-chlor-phenylnitramin s. *o*-Nitro-*p*-chlor-diazobenzolsäure.
- Nitro-3-chlor-5-salicylsäure-chlorid, Darst., F. *R. Anschütz* 1 222.
- Nitro-cumarone, Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. Stoermer, O. Richter* 2 2094.
- o*-Nitro-*p*-cyan-phenylacetat, s. *m*-Nitro-*p*-acetoxy-benzonitril.
- o*-Nitro-Diacetyl-*m*-phenylen-diamin, Bild., Eig., Reduct. zu  $\alpha$ -Methyl-amino-benzimidazol *A. Galinek* 2 1912.
- m*-Nitro-diazoamidobenzol, F. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1410.
- p*-Nitro-diazobenzolchlorid, Combinat. mit Naphthylamin-1-sulfo-säure-3 *L. Gattermann, H. Schuler* 1 54.
- o*-Nitro-diazobenzolimid, Bild. aus *o*-Nitrodiazobenzol u.  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2288.
- p*-Nitro-diazobenzolimid, Bild. aus  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin u. *p*-Nitrodiazobenzol *E. Bamberger, E. Renauld* 2 2288.
- o*-Nitro-diazobenzolsäure (*o*-Nitro-phenylnitramin), Eig., Anal., Salze, Umlager. in Dinitro-2,6-anilin *E. Bamberger, A. Voss* 2 1256.
- p*-Nitro-diazobenzolsäure (*p*-Nitro-phenylnitramin), Bild., Eig., Anal., Salze, Umlager. in Dinitro-2,4-anilin *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1253.
- p*-Nitro-diazobenzolsäure-*N*-Aethylester (Aethyl-*p*-Nitro-phenyl-Nitramin), Eig., Anal. *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1254.
- p*-Nitrodiazobenzolsäure-*O*-Aethylester, Eig., Anal. *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1254.
- o*-Nitro-diazobenzolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*o*-Nitrophenyl-Nitramin), Eig., Anal., Verh. bei d. Umlager. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1256.
- p*-Nitro-diazobenzolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*p*-Nitro-

- phenyl-Nitramin), Bild., Eig., Anal., Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  *J. Pinnow* 1 837; Eig., F., Umlager. in Dinitro-2,4-methylanilin *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1254.
- o*-Nitro-diazobenzolsäure-*O*-Methylester, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1257.
- p*-Nitro-diazobenzolsäure-*O*-Methylester, Eig., Anal., Verh. gg. Mineralsäuren u. methylalkoh. KOH *E. Bamberger, R. Dietrich* 2 1264.
- Nitro-diazoniumsalze, Einw. von K-sulfat *A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 89.
- Nitro-diazosulfonate, Darst., Eig., Isomerisat. d. Syn- zu Anti-salzen, Umwandl. in Nitro-hydrazindisulfonsäuresalze u. Nitro-hydrazine *A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 89.
- o*-Nitro-*p*-diazotoluolimid, Bild. aus diazotirt. *o*-Nitro-*p*-toluidin u.  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin *E. Bamberger, E. Renudd* 2 2289.
- m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure (*m*-Nitro-*o*-Tolylnitramin), Eig., Anal., Salze, Umlager. zu Dinitro-3,5-*o*-toluidin *E. Bamberger, C. Seitz* 2 1255.
- m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure (*m*-Nitro-*p*-Tolylnitramin), Eig., Anal., Salze, Umlager. in Dinitro-2,6-*p*-toluidin *E. Bamberger, A. Voss* 2 1257.
- o*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure (*o*-Nitro-Tolylnitramin), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Salpetersäure *J. Pinnow* 1 836.
- m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*m*-Nitro-*o*-tolyl-Nitramin), Eig., Anal., Umlager. in Dinitro-3,5-methyltoluidin *E. Bamberger, C. Seitz* 2 1255.
- m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*m*-Nitro-*p*-tolyl-Nitramin), Bild., Eig., Anal., Verh. gg.  $\text{HNO}_3$  u. salzs. Anilin *J. Pinnow* 1 835; Eig., Anal., Umlager. in Dinitro-3,5-*p*-methyltoluidin *E. Bamberger, A. Voss* 2 1258.
- o*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure-*N*-Methylester (Methyl-*o*-Nitro-*p*-tolyl-Nitramin), Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow* 1 836.
- m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure-*O*-Methylester, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger, C. Seitz* 2 1256.
- m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure-*O*-Methylester, Eig. *E. Bamberger, A. Voss* 2 1258.
- Nitro-dihydrocampholenlacton, Darst. aus Oxydihydrocampholenlacton u. Dihydrocampholenlacton. Reduct. zu Amino-dihydrocampholenlacton *F. Tiemann* 1 412.
- Nitro-dijod-toluol, Bild. bei d. Nitrir. von *p*-Jodtoluol, Eig., Anal. *F. Reverdin* 3 3001.
- m*-Nitro-dimethylanilin, Darst., Salze u. Anal. ders., Reduct. *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2980.
- p*-Nitro-dimethylanilin, Reduct. zu *p*-Azoxy- u. *p*-Azo-Dimethylanilin *E. Noelling, E. Fourneau* 3 2946.
- m*-Nitro-Dimethyl-*p*-toluidin, Eig., Reduct., Ueberf. in *N*-*m*-Dimethyl-benzimidazol u. *m*-Nitro-*p*-methyltoluidin *J. Pinnow* 3 3119, 3121.
- Nitro-diphenyl-tetrazolin. Reduct. zu Amino-diphenyl-tetrazolin *S. Ruhemann* 3 2870.
- Nitro-Gruppe, Einfluss d. — auf d. Verlauf von Verkettung. *C. A. Bischoff* 3 2772.
- p*-Nitro-guajacol, Bild., Eig., Anal. *H. Rape* 3 2446.
- m*-II-Nitro-guanazylbenzol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Wedekind* 1 447.
- p*-I-Nitro-guanazylbenzol, Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Wedekind* 1 448.

- Nitro-harmin, Ueberf. in Harmin-säure *O. Fischer* 3 2486.
- Nitroharnstoff, Verb. gg. Diazomethan *O. Degner, H. v. Pechmann* 1 648.
- Nitro-*o*-jod-benzoësäure-Methylester, Bild., Eig., Anal. *F. Reverdin* 3 3002.
- Nitro-*p*-jod-benzoësäure-Methylester, Bild., Eig., Anal. *F. Reverdin* 3 3002.
- Nitro-2-jod-4-toluol, Bild. bei d. Nitrit. von *p*-Jodtoluol, Eig. *F. Reverdin* 3 3001.
- Nitro-4-jod-2-toluol, Bild., Eig., Anal. *R. Reverdin* 3 3000.
- Nitro-5-jod-2-toluol, Bild. bei d. Nitrit. von *o*-Jodtoluol u. aus Nitro-5-*o*-toluidin, Eig. *F. Reverdin* 3 3000.
- Nitrokörper, Aromat., Reduct. *A. Kirpal* 2 1597.
- Nitro-malonyldiäthylharnstoff-Anhydrid s. Verb.  $C_{16}H_{20}N_4O_9$ .
- Nitro-methan, Condensat. mit Formaldehyd *L. Henry* 2 2207; Reduct. zu  $\beta$ -Methylhydroxylamin *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2283.
- Nitro-methylazimidobenzol, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu Amino-methylazimidobenzol *J. Pinnow, E. Koch* 3 2852.
- m*-Nitro-Methyl-*p*-toluidin, Bild. aus Methyl-*p*-tolylnitramin *J. Pinnow* 1 835; Darst. aus *m*-Nitro-*p*-Dimethyltoluidin *ders.* 3 3121.
- o*-Nitro-Methyl-*o*-toluidin, Bild. aus *o*-Diazotoluolsäure-*N*-methylester, Anal. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1259.
- p*-Nitro-Methyl-*o*-toluidin, Bild. aus *o*-Diazotoluolsäure-*N*-methylester, *F.*, Anal. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1259.
- [Nitro-monoacetyl-*p*-phenylen-diamin-azo]-Naphtol-2-disulfosäure-3,6-*OH*, Bild., Eig. *C. Bülow, E. Mann* 1 982.
- m*-Nitro-*p*-oxy-benzaldehyd, *F.*, Ueberf. in d. Oxim *K. Auwers, H. Röhrig* 1 996; Bild. aus *p*-Oxybenzaldehyd u.  $N_2O_3$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- m*-Nitro-*p*-oxy-benzaloxim, Bild., Eig., Anal., Einw. von Essigsäureanhydrid *K. Auwers, H. Röhrig* 1 996.
- m*-Nitro-*p*-oxy-benzoësäure-Methylester, Bild., Eig., Anal. *K. Auwers, H. Röhrig* 1 991.
- o*-Nitro-phenacetol, Bild., Eig., Anal., Bisulfitverb., Semicarbazon, Oxim, Reduct. *R. Stoermer, H. Brockerhof* 2 1634, 1641.
- p*-Nitro-phenacetol, Bild., Eig., Anal., Semicarbazon, Phenylhydr-azon, Bisulfitverb., Oxim, Verb. gg. conc. Schwefelsäure *R. Stoermer, H. Brockerhof* 2 1638.
- m*-Nitro-phenacylbromid (*m*-Nitro-*o*-bromacetophenon), Einwirk. von *p*-Chloranilin, *asymm. m*-Xylidin,  $\beta$ -Naphtylamin, Tetrahydrochinolin *Fr. Kunckell* 1 573.
- m*-Nitrophenacyl-*p*-chloranilin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 571.
- m*-Nitrophenacyl- $\beta$ -naphtylamin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 575.
- m*-Nitrophenacyl-*N*-tetrahydrochinolin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 576.
- m*-Nitrophenacyl-*asymm. m*-xy-lidin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 575.
- p*-Nitro-phenetol, Ueberf. in *p*-Nitro-*o*-brom-phenetol *A. Piutti* 2 1173.
- p*-Nitro-phenol, Ueberf. in Dinitro-2,4-phenol dch.  $N_2O_3$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- p*-Nitrophenol-*o*-carbonsäure (Nitro-salicylsäure vom F. 228°), Bild. aus Cumaron, Eig., Anal. *R. Stoermer, O. Richter* 2 2095.
- $\alpha$ -Nitro-phenonaphtoxazon (aus Phenonaphtoxazon u. conc. Salpeter-

- säure), Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2136.
- Nitro-2-phenonaphtoxazon, Darstell., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2132.
- Nitro-3-phenonaphtoxazon, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2134.
- p*-Nitro-phenoxyllessigsäure, Reduct. zur Aminosäure *C. Howard* 1 546.
- Nitro-2-phenyläthercarbon-säure-4, Bild., Eig., Anal., Ba-salz u. Anal. dess. *C. Haussermann, Eug. Bauer* 1 739.
- Nitro-4-phenyläthercarbon-säure-2, Bild., Eig., Anal. *C. Haussermann, Eug. Bauer* 1 740.
- Nitro-2-phenyläthersulfon-säure-4, Bild., Eig., Anal., K-salz u. Anal. dess. *C. Haussermann, Eug. Bauer* 1 740.
- Nitro-4-phenyläthersulfon-säure-2, Bild., Eig., Anal. *C. Haussermann, Eug. Bauer* 1 741.
- o*-Nitrophenyl-brenztrauben-säure, Darst., Eig., Anal., Phenylhydrazon u. Anal. dess., Einw. von NaOH, salpitriger Säure, conc. Schwefelsäure, Oxydat. u. Reduct., Ueberf. in Indigo *A. Reissert* 1 1036.
- p*-Nitrophenyl-brenztrauben-säure, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon u. Anal. dess., Oxydat. *A. Reissert* 1 1047.
- o*-Nitrophenyl-brenztrauben-säure-Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1038.
- p*-Nitrophenyl-brenztrauben-säure-Phenylhydrazon, Bild., Eig., Anal. *A. Reissert* 1 1049.
- Nitro-2-phenylendiamin-1,4, Acetyl- u. Benzoyl-Verbb., Eig., Anal. ders. Salze, Einw. von salpitriger Säure, zweisäuriges Chlorhydrat u. Anal. dess. *C. Bülow, E. Mann* 1 977, 985.
- Nitro-4-phenylendiamin-1,2, Condensat. mit Amino-4- $\beta$ -naphtochinon *F. Kehrman, Rademacher* 3 2637.
- [Nitro-phenylendiamin-azo]-Naphtol-2-disulfosäure-3,6 s. Amino-nitro-benzol-azo- $\beta$ -naphtol-3,6-disulfosäure.
- o*-Nitro-phenyllessigsäure, Bild. aus *o*-Nitrophenyl-brenztrauben-säure, Anal. *A. Reissert* 1 1041, 1043.
- m*-Nitro-*o*-phenylhydrazino-Benzoösäureäthylester, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenylnitro-indazon *H. Rupe* 1 1099.
- m*-Nitro-phenylhydrazin, Darst., Eig. *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 91.
- o*-Nitro-phenylhydrazin, Darst., Eig. *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 92.
- p*-Nitro-phenylhydrazin, Darst., Eig. *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 91.
- m*-Nitro-phenylhydrazindisulfonsäure, Darst., Eig., Anal. d. K-salzes, Verh. gg. Wasser, Ueberf. in *m*-Nitrophenylhydrazin *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 91.
- p*-Nitro-phenylhydrazindisulfonsäure, Darst., Eig. d. K-salzes, Ueberf. in *p*-Nitrophenylhydrazin u. *p*-Phenylendiamin *A. Hantsch, H. Borghaus* 1 90.
- Nitro-2-Phenylnaphthophenazonium-salze, Bild., Eig., Anal., Reduct. *F. Kehrman, O. Feder* 3 2638.
- o*-Nitro-phenylnitramin s. *o*-Nitro-diazobenzolsäure.
- p*-Nitro-phenylnitramin s. *p*-Nitro-diazobenzolsäure.
- Nitroproducte aus *asym.* *m*-Tri-bromxylenol u. Dibrom-*ps*-cumenol, Bild., Eig., Anal., Ueberf. ind. Verbb.  $C_8H_7Br_3O_2$  bez.  $C_8H_{10}Br_2O_2$  *K. Auwers* 1 757.
- Nitro-2-rosindon, Bild., Eig. *F. Kehrman, O. Feder* 3 2639.

- Nitro-2-rosindulin-6-Chlorid, Darst., Eig., Anal., Eatamidir. *F. Kehrmann, Rademacher* 3 2637.
- Nitro-salicylsäure vom F. 228<sup>o</sup> s. *p*-Nitro-phenol-*o*-carbonsäure.
- Nitro-3-salicylsäurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Nitrosamine, Acylirte, Verh. gg. Benzol, Toluol, Thiophen, Na-methylat, K-sulfit *E. Bamberger* 1 366; Spectrochem. Untersuch., Constat. *J. W. Brühl* 1 816.
- Nitrosamine, Aromatische, Darstell., Eig., Anal., Unterscheid. von Nitraminen *J. Pinnow* 1 833.
- Nitroso-acetanilid, Verh. gg. Benzol, Toluol, Thiophen,  $\beta$ -Naphtol, Na-methylat, K-sulfit *E. Bamberger* 1 366.
- i*-Nitroso-acetessigsäureäthylester, Prodd. d. Einw. von salz. Hydroxylamin auf — *M. Z. Jovitschitsch* 3 2421.
- i*-Nitroso-aceton, Ueberf. in Dimethylpyrazin *F. B. Ahrens* 1 532.
- i*-Nitroso-äthyl-Phenyl-Keton, Bild., Reduct. zu Aminoäthyl-phenylketon *L. Behr-Bregowski* 2 1521.
- Nitroso-anilide, Bild. aus *n*- u. *i*-Diazotaten *A. Hantzsch* 1 621.
- p*-Nitroso-benzaldehyd, Bild. aus *p*-Nitrobenzaldehyd, Eig. *A. Kirpal* 2 1599.
- Nitroso-benzanilid, Bild. bei Einw. von Benzoylchlorid auf *n*-Diazobenzolkalium *J. Bamberger* 1 214.
- Nitrosobenzol, Bild. bei Einw. von  $N_2O_3$  u.  $NO_2$  auf  $Hg(C_6H_5)_2$ , Uebf. in Diazobenzolnitrat *E. Bamberger* 1 512; Einw. auf Alkylhydroxylamine, Mol.-Gew. *E. Bamberger, E. Renaud* 2 2278, 2280 Anm.; Condensat. mit Diazomethan *H. v. Pechmann* 3 2461; Ueberf. in Glyoxim-*N*-phenyläther dch. Diazomethan *ders.* 3 2871.
- Nitroso-benztoluid, Bild. bei Einw. von Benzoylchlorid auf *n*-Diazo-*p*-toluolkalium *J. Bamberger* 1 215.
- i*-Nitroso-borneol (Oxim des Oxy-camphers), Bild., Eig., Anal., Reduct. *O. Manasse* 1 668.
- p*-Nitroso-brom-benzol, Einw. von Diazomethan *H. v. Pechmann* 3 2876.
- Nitroso-dimethylanilin, Addit. von  $CH_3J$ , Constat. *L. Knorr* 1 985.
- Nitroso-dimethylanilin-*ps*-Jodmethylat, Bild., Eig., Anal., Constat., Verh. gg. NaOH *L. Knorr* 1 933.
- p*-Nitroso-guajacol, Darst. aus Guajacol u. Äthylnitrit, Eig., Kristallograph. Untersuch. (Beckenkamp, Thesmar), Anal., Uebf. in *p*-Nitro- u. *p*-Amino-Guajacol; Umwandl. in Dinitro-4,6(?)guajacol *H. Rupe* 3 2444.
- Nitroso-hydroxylamine. Ueberf. in untersalpetrige Säure *A. Hantzsch* 2 2356.
- i*-Nitroso-malonyldiäthylharnstoff (Diäthyl-violursäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Dibrom-malonyldiäthylharnstoff *K. Sembritzki* 2 1816.
- Nitroso-methylurethan, Verh. *E. Bamberger* 1 373.
- $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, Verh. gg.  $FeCl_3$  *H. Wichelhaus* 2 2200.
- $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol, Verh. gg.  $FeCl_3$  *H. Wichelhaus* 2 2200.
- Nitroso-naphtol-1-sulfosäure-7, Bild., Eig. u. Anal. d. Na-salzes *P. Friedlaender, R. Taussig* 2 1461.
- Nitroso-2-naphtol-1-sulfosäure-5, Bild., Eig., Anal., Na- u. Ba-salz *P. Friedlaender, R. Taussig* 2 1460.
- Nitroso-piperidin, Uebf. in Dipiperideln dch. Elektrolyse *F. B. Ahrens* 1 533.
- Nitroso-4-Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Reduct. zu Amino-4-tetramethyl-*m*-phenylendiamin *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3111.

- i*-Nitroso-tropinon-monooxalsäureäthylester, Bild., Eigsch., Anal. *R. Willstätter* 3 2713.
- Nitro-theobromin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *H. Brunner, H. Leins* 3 2585.
- Nitro-2-toluidin-1,4<sup>1)</sup>, Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2769.
- Nitro-3-toluidin-1,2, Bild. aus *o*-Diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1259.
- Nitro-3-toluidin-1,4, Bild. aus *p*-Diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, E. Hoff* 2 1258; Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2771.
- Nitro-4-toluidin-1,2, Ueberf. in Nitro-4-jod-2-toluol *F. Reverdin* 3 3000.
- Nitro-5-toluidin-1,2, Bild. aus *o*-Diazotoluolsäure, F., Anal. *E. Bamberger, F. Stingelin* 2 1259; Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2770; Ueberf. in Nitro-5-jod-2-toluol *F. Reverdin* 3 3001.
- $\alpha$ -Nitro(2-*o*-)toluidino-propionsäureäthylester, Bild., Eigsch., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2770.
- $\alpha$ -Nitro(2-*p*-)toluidino-propionsäureäthylester, Bild., Eigsch., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2769.
- $\alpha$ -Nitro(3-*p*-)toluidino-propionsäureäthylester, Bild., Eigsch., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2771.
- m*-Nitro-toluol, Verh. gg. Oxalsäureäthylester, Reinig. von *o*- u. *p*-Verb. *A. Reissert* 1 1047.
- o*-Nitro-toluol, Condensat. mit Oxalsäureäthylester, Ueberf. in *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure *A. Reissert* 1 1036.
- p*-Nitro-toluol, Condensat. mit Oxalsäureäthylester *A. Reissert* 1 1047; Bild. bei d. Einw. von conc. Salpetersäure auf *p*-Jodtoluol *F. Reverdin* 3 3001.
- p*-Nitro-*o*-toluol-azo- $\alpha$ -naphthol, Bild. aus  $\beta$ -Naphtochinon u. *p*-Nitro-*o*-tolylhydrazin, Eig., Anal., Identificir. mit d. Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol u. *p*-Nitro-diazotoluol *E. Bamberger* 1 515.
- p*-Nitro-*o*-toluolsulfosäure, Uebf. in *p*-Dinitrodibenzylsulfosäure *C. Ris, C. Simon* 3 2619; Ueberf. in *p*-Dinitro-dibenzyl-, *p*-Dinitro-stilben- u. *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-Sulfosäure *A. G. Green, A. R. Wahl* 3 3097.
- p*-Nitro-*o*-tolylhydrazin, Darst., Eig., Anal., Einw. auf  $\beta$ -Naphtochinon *E. Bamberger* 1 516.
- p*-Nitro-*o*-tolylhydrazindisulfonsäure, Darst., Eig., Anal. d. K-salzes, Ueberf. in *p*-Nitro-*o*-tolylhydrazin *E. Bamberger* 1 516.
- m*-Nitro-*o*-tolyl-Nitramin s. *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure.
- m*-Nitro-*p*-tolyl-Nitramin s. *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure.
- o*-Nitro-*p*-tolyl-Nitramin s. *o*-Nitro-*p*-Diazotoluolsäure.
- Nitro-trijod-äthylon, Bild. aus Dijodacetylen u.  $N_2O_3$ , Eig., Anal., Mol.-Gew., krystallograph. Untersuchung. *H. Biltz* 2 1209.
- Nitro-*p*-xylol, Condensat. mit Oxalsäureäthylester *A. Reissert* 1 1050.
- Nomenclatur für: Harnsäure-Gruppe *E. Fischer* 1 556; Phenonaphtoxazone *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2131; *i*-Rosinduline *F. Kehrmann, W. Helwig* 3 2632; Rosinduline *F. Kehrmann, O. Feder* 3 2637.
- Nonau, Nachweis in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unt. Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen, Eig., Anal. *C. Engler, C. Schneider* 3 2920.
- Norhemipinsäure, Krystallwassergehalt d. Salze *Th. Salzer* 1 1101.

<sup>1)</sup>  $CH_2$  bei dieser u. d. folg. Verbb. in 1.

- Norhydrotropidin, Bezeichn. als Nor-Tropan *R. Willstätter* 3 2693.
- Northebenol, Bild., Eig., Anal., Einw. von *H. J. M. Freund, H. Michaels* 2 1369, 1382.
- Northebenol-jodhydrin, Bild. aus Thebenol u. Northebenol, Eig., Anal. *M. Freund, H. Michaels* 2 1369, 1382.
- Nor-Tropan, Bezeichn. für Nor-Hydrotropidin bez. Tropanin *R. Willstätter* 3 2693.
- Nor-Tropanol, Bezeichn. für Tropigenin bez. Tropolin *R. Willstätter* 3 2693.
- Norwegium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 13.
- Nucleine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Nucleoalbumine, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Nucleohiston, Auftreten, Nachweis im Harn, P-bestimm., Spaltungsprodd. *A. Jolles* 1 172.
- O.
- Octan, Nachweis in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unt. Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen, Eig., Anal. *C. Engler, C. Schneider* 3 2920.
- Octandial s. Korksäure, Doppelaldehyd d. —.
- Octanoyl-benzol s. Phenyl-Heptylketon.
- Octaspart-anilide, Bild., Eig. *H. Schiff* 3 2452.
- Octaspartid, Bild., Eig., Einw. von Phenylhydrazin, Anilin u. Hydroxylamin *H. Schiff* 3 2450.
- Octaspart-phenylhydrazid, Bildung, Eig. *H. Schiff* 3 2452.
- Octaspartsäure, Bild., Eig., Salze, Ueberf. in Oktaspartid *H. Schiff* 3 2450.
- Octomethyl-diaminobenzidin, Bild., Eig. *E. Noetting, E. Fourneau* 3 2944.
- Octomethyl-diaminobenzidin-Dijodmethylat, Bild., Eig., Anal. *E. Noetting, E. Fourneau* 3 2943.
- Octomethyl-diaminobenzidin-Tetraiodmethylat, Bild., Eig., Anal. *E. Noetting, E. Fourneau* 3 2943.
- Oenanthro-diäthylacetal, Darst., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3054.
- Oenanthol, Ueberf. in Oenanthylidenchlorid *I. Welt* 2 1496.
- Oenanthylidenchlorid, Darst., Eig., Anal., Einw. von KOH *I. Welt* 2 1496.
- Olefino, Nachweis d. — in KW-stoffgemischen *C. Engler, Th. Lehmann* 2 2366; Nachweis in d. Destillat.-prodd. d. schottischen Schiefertheeröles *F. Heusler* 3 2750; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grüning* 3 2915; in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unt. Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen *C. Engler, C. Schneider* 3 2920.
- Omminsäure von Zopf, Bezieh. zur Hämatommsäure von Hesse *O. Hesse* 1 360; 2 1985.
- Optisch-active Körper, Krystallform *P. Walden* 1 98; *H. Traube* 1 288.
- Orcin, Reduct. zu Hydroorcic *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1801.
- Orleanfarbstoff s. Bixin.
- Ornithin, Benzoyl-prodd. d. — *E. Schultze, E. Winterstein* 3 2881.
- Ornithursäure, Bild. aus Arginin, Eig., Anal., Spalt. dch. HCl *E. Schultze, E. Winterstein* 3 2880.
- Orthoameisensäure-ester, Spectrometr. Untersuch. *J. W. Brühl* 1 159.
- Orthocampheräthylestersäure, Constitut. u. Bezeichn. *R. Anschütz* 3 2654.
- Orthokohlensäureester, Spectrometr. Untersuch. *J. W. Brühl* 1 159.
- Osmium, Trenng. von Cu, As, Sb,

- Bi, Pt, Ir, Rh deb. unterphosphor. Säure +  $H_2O_2$  *L. Vanino* 2 2001.
- Oxäthylamin (Amino-äthylalkohol, Äthanolamin-1,2), Darst., Eig., Anal., Salze *L. Knorr* 1 909; Opt. Constanten *ders.* 2 1492.
- Oxäthyl-o-benzoesäuresulfid, Bild., Eig., Anal. *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1266.
- Oxaloesigsäure-äthylester, Uebf. in Diketodihydropyrrolocarbonsäure-äthylester *R. Schiff, C. Bertini* 1 602; Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 952.
- Oxalpropionsäure-äthylester, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 952.
- Oxalsäure, Substit. Amide d. — *W. Kerp, K. Unger* 1 579.
- Oxalsäure-diäthylester, Einw. auf arom. Aminokörper *Rich. Meyer* 1 768; *Rich. Meyer, Wilh. Müller* 1 770, 775; Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 951; Einw. auf Nitrotoluole u. Nitro-*p*-xylol *A. Reissert* 1 1030; Zers.-prodd. d. — bei 200–250° *C. Engler, J. Grimm* 3 2923.
- Oxalsäure-dimethylester, Absorpt., elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 951.
- Oxalyldiglykocoll (Oxamid-diessigsäure), Bild., Eig., Anal., Salze, Ester u. Anal. *ders. W. Kerp, K. Unger* 1 580.
- Oxamäthan, Ueberf. in Semioxam-azid *W. Kerp, K. Unger* 1 586.
- Oxamäthanessigsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 583.
- Oxamäthanpropionsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 584.
- Oxamid-diessigsäure s. Oxalyldiglykocoll.
- Oxaminoessigsäure s. Amino-oxalylglykocoll.
- Oxamino-*i*-dihydrocamphoronoxim, Darst., Eig., Anal. *F. Tie- mann* 1 251.
- Oxanilid, Bild. aus Glyoxim-*N*-phenyläther *H. v. Pechmann* 3 2463; Bild. aus Bromvinyliden-oxanilid u. aus Glyoxim-*N*-phenyläther *ders.* 3 2794, 2878.
- Oxanilsäure, Bild. aus Bromvinyliden-oxanilid, Eig. d. krystall-wasserfreien Verb., Anal. *H. v. Pechmann* 3 2794.
- Oxazole, Bild. aus *o*-Aminophenol u. Säure-Amiden *St. v. Niementowski* 3 3062.
- Oximino-chloressigsäureäthylester, Einw. von Anilin *M. Z. Joritschitsch* 3 2428.
- Oximino-methyl-3-isoxazonoxim-2, ist die von Miolati aus Glyoxal u. Hydroxylamin erhalt. Verb.  $C_4H_5N_3O_3$  *R. Scholl* 2 1288.
- Oximino-methyl-1-oximinoaceto-3-isoxazonoxim-2, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Einw. grüner Salpetersäure *R. Scholl, M. Baumann* 2 1310.
- Oxyaceton-oxim s. Acetylcarbinol-oxim.
- o*-Oxy-acetophenon, Darst. aus *o*-Aminoacetophenon, Acetylverb. *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1079.
- p*-Oxy-acetophenon, Bild., Eig., Anal., Phenylhydrazon, Dibrom- u. Trinitro Prod. *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1769.
- $\omega$ -Oxy-acetophenon, Darst. von Aldehydäthern *F. Kunckell* 1 576.
- Oxy-acetophenon-carbonsäure s. Acetosalicylsäure.
- $\epsilon$ - $\alpha$ -Oxyäthyl-adipinsäure (Heptanol-6-säure-1-methylsäure-5), Bild., Eig., Anal. d. Ba-, Ca- u. Ag-salze, Destill. *Fr. Fichter, E. Gully* 2 2047.
- Oxäthylcarbaminsäure-anhydrid, Darst. aus Brom-äthylamin-bromhydrat u.  $NaHCO_3$ , Einw. von

- Anilin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2494.
- o*-Oxyamyl-benzoësäure (Pentylol-2<sup>l</sup>-phenmethylessäure), Bild. aus Sedanolsäure bez. Sedanolid, *Eig., Anal., Ag-salz, Ueberf. in Butylphthalid, Phenylglyoxycarbonensäure u. Phtalsäure G. Ciamician, P. Silber* 2 1429.
- o*-Oxyamyl-hexahydrobenzoësäure (Pentylol-2<sup>l</sup>-cyclohexan-methylessäure), Bild. aus Sedanonsäure u. Sedanolsäure, *Eig., Anal., Verh. gg. KMnO<sub>4</sub>, Ueberf. in Butylhexahydrophthalid G. Ciamician, P. Silber* 2 1421, 1425, 1427.
- o*-Oxyamyl- $\Delta^5$ -tetrahydrobenzoësäure s. Sedanolsäure.
- o-o*-Oxyanilino-buttersäure-äthylester, Bild., *Eig., Anal. C. A. Bischoff* 3 2928.
- o-p*-Oxyanilino-buttersäure-äthylester, Bild., *Eig., Anal. C. A. Bischoff* 3 2929.
- p*-Oxyanilino-*i*-buttersäure-äthylester ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -), Bild., *Eig., Anal. C. A. Bischoff* 3 2930.
- $\alpha$ -*p*-Oxyanilino-propionsäure-äthylester, Bild., *Eig., Anal. C. A. Bischoff* 3 2929.
- Oxy-azobenzol, Verh. gg. FeCl<sub>3</sub> *O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2665.
- Oxyazokörper, Bild. aus Nitrosobenzol u. Aminophenolen *K. Auwers, H. Röhrig* 1 988; Bildungsgeschwind. d. — *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 679; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- p*-Oxy-benzaldehyd, Ueberf. in *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd dch. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.; Verh. gg. verd. alkoh. Salzsäure *E. Fischer, G. Giebe* 3 3059; Condensat. mit Hippursäure *E. Erlenmeyer jun., J. T. Halsey* 3 2981.
- Oxy-2'-benzal-Indandion, Bild., *Eig., Anal., Acetylverb. St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2139.
- Oxy-3'-benzal-Indandion, Bild., *Eig., Anal., Acetylverb. St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2140.
- Oxy-4'-benzal-Indandion, Bild., *Eig., Anal., Acetylverb. St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2141.
- Oxybenzal-Indandione, Darst., *Eig., Constitut., Bezieh. zum Anthrachinon, Benzalcumaranon St. v. Kostanecki, L. Laczkowski* 2 2139.
- m*-Oxy-benzanilid, Verh. gg. Dimethylamin u. POCl<sub>3</sub> *E. Noelling* 3 2589.
- p*-Oxy-benzanilid, Verh. gg. Dimethylanilin *E. Noelling* 3 2589.
- Oxy-benzoësäuren, Dissociat.-constanten (Ostwald) *N. Menshutkin* 3 2970.
- o*-Oxy-benzylalkohol. (Saligenin), Einw. von Br *K. Auwers* 1 754.
- Oxy-*i*-buttersäure s. Acetonsäure.
- Oxycampher, Zusammenstell. d. als Oxycampher beschrieb. Verbb., Darst. aus Campher-*o*-chinon, Vergleich. mit d. Campherol, physiolog. Unters., *Eig., Anal., Mol.-Gew.-Bestimm., Oxydat. zu Camphersäure, Semicarbazon. Phenylhydrazon, Oxim (Isonitrosoborneol), Einw. von Benzoylchlorid, Benzoësäure- u. Essigsäure-Anhydrid, Phenylsulfon O. Mannasse* 1 657.
- Oxy-camphoronsäuren, Isomerie d.  $\alpha$ - u.  $\beta$ - *A. v. Baeyer, V. Villiger* 2 1959.
- Oxycampher-semicarbazon-Anhydrid, Bild., *Eig., Anal. O. Mannasse* 1 667.
- o*-Oxy-chinolin, Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> *A. Edinger* 3 2420.
- p*-Oxy-chinolin, Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> *A. Edinger* 3 2420.
- Oxy-chlor-acetophenone, Darst. aus *o*- bez. *p*-Chlorphenol, Acetylchlorid u. sublimirt. FeCl<sub>3</sub>, *Eig., Anal., Phenylhydrazon M. Nencki, E. Stieber* 2 1767, 1771.
- p*-Oxy-*m*-chlor-benzoësäure, Bild. aus *m*-Amino-*p*-oxy-benzoë-

- säure, Eig., Methylester *K. Auwers* 2 1474.
- Oxy-chlor-benzophenon, Darst. aus *o*-Chlorphenol, Benzoylchlorid u. sublimirt.  $\text{FeCl}_2$ , Eig., Anal. *M. Nencki, E. Staebler* 2 1771.
- p*-Oxy-chlor-chinolin, Bild. aus *p*-Oxy-chinolin u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Eig. *A. Edinger* 3 2420.
- Oxydation d. N dch. elektr. Funken u. Lichtbogen *F. v. Lepel* 1 1027; zeitlicher Verlauf d. Oxydat. von Gasen dch. Flüssigk. *V. Meyer, E. Saun* 2 1935.
- o*-Oxy-dichlor-chinolin (von Hebebrand), Bild. aus *o*-Oxy-chinolin u.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Eig. *A. Edinger* 3 2420.
- Oxy-6-dichlor-2,8-purin (Dichlor-hypoxanthin), Bild., Eig., Anal., Salze, Umwandl. in Hypoxanthin, Methylin. *E. Fischer* 2 2227; Ueberf. in Guanin *ders.* 2 2252.
- Oxy-8-dichlor-2,6-purin, Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Harnsäure, Methylin., Reduct. zu Oxy-S-purin, Einw. von wss. u. alkoh.  $\text{NH}_3$ , Umwandl. in Trichlorpurin u. Rückbild. aus diesem *E. Fischer, Ach* 2 2209, 2221.
- Oxy-dihydrocampholenamid, Bild. aus *i*-Aminocampher, Eig., Anal., Umwandl. in Dihydrocampholenlacton *F. Tiemann* 1 329.
- $\beta$ -Oxy-dihydrocampholenlacton, Bild. aus Dihydrocampholenlacton, Eig., Anal., Oxydat., Ueberf. in Nitrodihydrocampholenlacton *F. Tiemann* 1 411.
- anti*-Oxy-dihydrocampholen-säure, Bild. aus Pinonsäure, Verb. bei d. Destillat. *F. Tiemann* 1 409.
- syn*-Oxy-dihydrocampholen-säure, Ueberf. in  $\beta$ -Campholen-säure u. Dihydrocampholenlacton, bas. u. norm. Na-salz, Einw. von  $\text{KMnO}_4$  *F. Tiemann* 1 405.
- Oxy-dihydromerochinen, Bild., Eig., Constitut., Salze, Verb. gg. Br, J, HCl u. HJ + P., Lacton dess. *W. Koenigs* 2 1335.
- Oxy-dihydronaphtochinolin, Bild, Eig., Anal., Constitut. *Rich. Meyer, With. Müller* 1 777.
- Oxy-dihydronaphtochinolin-Monoäthylester, Bild., Eig., Anal., Constitut., Reduct., Einw. von HJ *Rich. Meyer, With. Müller* 1 776.
- Oxy-dimethoxy-phenacylchlorid s. Dimethyl-phloroacetophenonchlorid.
- o*-Oxy-diphenyl-äthoxy-essigsäure s. Phenyl-*o*-oxyphenyl-äthoxy-essigsäure.
- o*-Oxy-diphenyl-brom-essigsäurelacton s. Phenyl-*o*-oxyphenyl-brom-essigsäurelacton.
- Oxy-diphenyl-essigsäure u. Deriv. s. Phenyl-*o*-oxyphenyl-essigsäure u. Deriv.
- Oxy-flavone, Darst., Farb. in conc. NaOH u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *P. Friedländer, J. Neudörfer* 1 1078.
- Oxy-cyclo-heptan-carbonsäure (Suberyl-glykolsäure; cyclo-Heptanol-methylsäure), Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Buchner* 2 1950.
- Oxy-cyclo-heptan-carbonsäure-Amid, Bild., Eig., Anal., Versoif. *E. Buchner* 2 1949.
- $\delta$ -Oxy-heptansäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba- u. Ag-salze, Ueberf. in  $\delta$ -Heptolacton *Fr. Fichter, L. Gully* 2 2049.
- $\gamma$ -Oxy-hexylamin s. Diacetonalkamin.
- N*-Oxy-indolcarbonsäure, Bild. aus *o*-Nitrophenylbenztraubensäure. Ueberf. in Indigo *A. Reissert* 1 1045.
- p*-Oxy-*m*-jod-benzoësäure, Bild. aus *m*-Amino-*p*-oxybenzoësäure, Eig., Anal., Methylester *K. Auwers* 2 1475.
- Oxy-jod-dihydronaphtochinolin, Bild., Eig., Anal., Con-

- stitut. *Bich. Meyer, Willh. Müller* 1 778.
- m*-Oxy-ketocumaran, Darst., Eig., Condensat. mit Aldehyden *J. Brüll, P. Friedländer* 1 299.
- Oxyketone, Farbrkk. d. gesätt. u. ungesätt. — *R. Haller, St. v. Kostanecki* 3 2947.
- Oxymethylen-acetessigsäure-Aethylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 954.
- Oxymethylen-benzylcyanid, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 964.
- Oxymethylen-campher, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 954.
- Oxymethylen-malonsäure-Diäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 954.
- Oxymethylen-phenyllessigsäure-Aethylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 953.
- Oxy-2-naphtochinon-1,4, Condensat. mit *o*-Aminophenol u. Nitroderivaten dess., Anilide aus — u. Amino-1-nitro-6-phenol-4, Amino-1-nitro-5-phenol-2 u. Amino-1-nitro-4-phenol-2 *F. Kehrman, E. Gauhe* 2 2130.
- Oxy-7-naphtochinon-1,2, Eig., Ueberf. in Naphtol-2-dioxim-7,8 *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1123.
- Oxynaphtochinon-azo-*p*-naphtalinsulfosäure, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, M. Goldenberg* 2 2129.
- Oxy-7- $\beta$ -naphtochinondioxim-1,2 ( $\beta$ -Naphtol-dioxim), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in d. Anhydrid, Einw. von Essigsäureanhydrid u. Salpetersäure, Reduct. zu Diamino-7,8-naphtol-2 *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1119.
- Oxy-7- $\beta$ -naphtochinondioxim-1,2-Anhydrid ( $\beta$ -Naphtolfurazan), Bild., Eig., Anal., Acetylverb. u. Nitrir. ders. *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1120.
- Oxy-naphtochinone, Combinat. mit Diazoverbb. *F. Kehrman, M. Goldenberg* 2 2126.
- Oxy-7- $\beta$ -naphtochinon-monoxim-1, Ueberf. in Oxy-7-naphtochinondioxim-1,2 *R. Nietzki, Th. Knapp* 1 1119.
- Oxy-1-naphtoö-2-disulfosäure-4,7, Ueberf. in  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure-4,7 u. in Oxy-1-naphtoö-2-sulfosäure-7 *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1460.
- $\beta$ -Oxy-naphtoö-2-säure, Condensat. mit Resorcin u. Pyrogallol *E. Noebling, Alfr. Meyer* 3 2594.
- o*-Oxy-naphtoö-2-säureanilid, Einw. von Dimethylanilin u. POCl<sub>3</sub> *E. Noebling* 3 2589.
- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -naphtoö-2-säurechlorid, Darst., *F. R. Anschütz* 1 222.
- Oxy-1-naphtoö-2-sulfosäure-7, Bild. aus Oxy-1-naphtoö-2-disulfosäure-4,7, Eig., Na- u. Ba-salz *P. Friedländer, R. Taussig* 2 1460.
- Oxy(3)phenyl-Dioxy(1,2)naphthyl-Aether, Bild., Eig., Acetylprod. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 3 2567.
- Oxy-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Acetyl-derivate *F. Kehrman, G. Betsch* 2 2098.
- Oxy-6-purin (Hypoxanthin), Constitut. *E. Fischer* 1 555; Bild. aus Dichlorhypoxanthin u. aus Aethoxy-6-dichlor-2,8-purin, Eig., Anal., Identificir. mit natürlichem Hypoxanthin *ders.* 2 2228, 2234.
- Oxy-8-purin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer, Ach* 2 2213.
- Oxy-sparteïn, Bild., Eig., Anal., Constitut., Oxydat. *F. Ahrens* 1 198.
- Oxy-tetramethylharnsäure s. Tetramethyl-oxyharnsäure.
- Oxy-tribrom-tropinon-Acetat s. Acetyloxy-tribromtropinon.
- $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -trichlorpropyl-1-phtalazin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phtalaziu-1-akrylsäure *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3034.

- Oxy-uvitinsäure s. *m*-Kresol-1,3-dicarbonensäure-4,6.
- $\alpha$ -Oxy-*i*-valeriansäure, Bild. aus *i*-Butyryl-formaldehyd, Eig., Anal., Zn-salz u. Anal. dess. *M. Conrad, Ruppert* 1 863.
- $\alpha$ -Oxy-*i*-valeriansäure-Anilid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2320.
- Ozon, Bild. bei d. Einw. von Schwefelsäure auf überurans. Salze *P. Melikoff, I. Pissarjewski* 3 2907.
- P.
- Palladium, Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rh dch. unterphosphor. Säure + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *L. Vanino* 2 2001.
- Palmitinsäure, Vorkommen im Sellerieöl, Anal., Ag-salz u. Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 1 494.
- Palmitinsäure-amid, Ueberf. in Palmitinsäurechloramid u. in Pentadecyl-carbaminsäuremethylester *E. Jeffreys* 1 899.
- Palmitinsäure-chloramid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Pentadecyl-carbaminsäuremethylester *E. Jeffreys* 1 899.
- Palmitinsäure-*n*-heptylester, Darst., Verwend. zur Darst. von *n*-Heptylen *I. Welt* 2 1495.
- Paraffine, Isomeriearten d. — CH<sub>4</sub> bis C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> (Berechn., Tabellen) *S. M. Losanitsch* 2 1917; Anzahl d. isomeren — d. Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> *F. Herrmann* 3 2423; Bemerk. zu d. Herrmann'schen Mitth. d. Anzahl d. isom. — betroff. *S. M. Losanitsch* 3 3059; Nachweis in d. Destill.-prodd. d. schottischen Schiefertheeröls *F. Heusler* 3 2747; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grüning* 3 2917; in d. bei der Destill. schwerer Mineralöle unter Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen *C. Engler, C. Schneider* 3 2919.
- Paraverkettung, Existenz condensirt. Ringe mit — *A. Ladenburg* 2 1586; *F. Feist* 2 1982; *A. Ladenburg, W. Herz* 3 3043.
- Paraxanthin s. Dimethyl-1,7-dioxy-2,6-purin.
- Parellsäure (Schunk) s. Psoromsäure.
- Parmelin s. Atranorin (Hesse).
- Pasteur's Satz, Gältigkeit von — *P. Walden* 1 98; *H. Traube* 1 288.
- Penicillium brevicaulis, Einwirk. auf feste As-verb. *B. Gosio* 1 1025.
- Pentaacetyl-galactonsäurenitril, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in d. Acetamidverb. d. Lyxose *A. Wohl, E. List* 3 3103.
- Pentadecylamin, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Pt-salz, Benzoylverb., Pentadecylharustoff u. Anal. ders. *E. Jeffreys* 1 900.
- Pentadecyl-carbaminsäuremethylester, Bild., Eig., Anal., Uebf. in Pentadecylamin *E. Jeffreys* 1 900.
- Pentadecyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *E. Jeffreys* 1 901.
- Pentamethylen-carbonsäure (Säure C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), Bild. aus Tetrahydro-*i*-phenylelessigsäure, Eig. *E. Buchner* 1 633; Isolir. aus d. Fract. 48–51° d. kaukas. Naphta, Verh. gg. HNO<sub>3</sub> *W. Markownikoff, Kaschirin* 1 975.
- Pentan, Nachweis in d. bei d. Destillat. schwerer Mineralöle unter Ueberdruck erhalt. Zersetzungsölen, Eig., Anal. *C. Engler, C. Schneider* 3 2919.
- cyclo-Pentan s. Pentamethylen.
- cyclo-Pentandion-1,2 s. Diketo-1,2-pentamethylen.
- cyclo-Pentanon, Uebf. in Triscyclo-trimethylenbenzol *O. Wallach* 1 1094.
- Pentiazolin-derivate s. u. Hexylon-*ps*-thioharnstoffe.
- Pentylalkohole, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten *N. Menshutkin* 3 2785.
- Pentylamine, Umsetz.-geschw. mit Bromallyl *N. Menshutkin* 3 2778;

- Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — ders. 3 2788.
- Pentyl-carbonsäuren s. Capronsäuren.
- Pentyljodide, Regelmässigkeit in d. Siedepunkten d. — *N. Menschutkin* 3 2788.
- Pentylol-2'-cyclo-hexan-methylsäure s. o-Oxyamyl-hexahydrobenzoesäure.
- Pentylol-2'-phenethylsäure s. o-Oxyamyl-benzoesäure.
- Pentaoxy-3,4,2',3',4'-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Spalt. dch. conc. Schwefelsäure, Constitut. *E. Noelling, Alfr. Meyer* 3 2591.
- Pentaoxy-3,4,3',4',5'-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Spalt. dch. Schwefelsäure, Constitut. *E. Noelling, Alfr. Meyer* 3 2591.
- Pentosane, Definit., Vork. im Torf u. Humus *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2571.
- Peptonartige Substanzen, Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcen, physiol. Untersuch. *O. Emmerling* 2 1868.
- Peptone, Classificat., Definit. *A. Wróblewski* 3 3048.
- Perjodcasein, Darst., Eig., Anal., Uebf. in Jodcasein u. Caseojodin *A. Liebrecht* 2 1824.
- Petroleum-Destillate, Selbstpolymerisat. d. — *C. Engler* 2 2362.
- Petroleum-Rückstände, Zus., Verh. in der Hitze *C. Engler* 3 2908.
- Pettersson'sche Compensationsmethode zur Gas-Abmessung, Modificat. d. — *O. Bleier* 3 2755.
- Phenacyl-m-brom-anilin, Bild., Eig., Anal., HCl-salz *F. Kunckell* 1 574.
- Phenacylbromid ( $\omega$ -Brom-acetophenon), Einwirk. von aromat. Aminen, Tetrahydrochinolin, p-Phenetidin u. Na-phenolaten *Fr. Kunckell* 1 753; Ueberf. in  $\omega$ -Cyanacetophenon *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1127.
- Phenacyl-p-chlor-anilin, Bild., Eig., Anal., Nitrit. *F. Kunckell* 1 574.
- Phenacyl-naphtylamin ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -), Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 575.
- Phenacyl-p-phenetidin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 576.
- Phenacyl-N-tetrahydrochinolin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 576.
- Phenacyl-Verbindungen, Entsteh. dch. Einwirk. von Phenacylbromid auf Amine u. Na-phenolate *F. Kunckell* 1 573.
- Phenacyl-asymm.-m-xylidin, Bild., Eig., Anal. *F. Kunckell* 1 575.
- Phenäthylonsäure-2-methylsäure-1 s. Benzoylameisensäure-o-carbonsäure.
- Phenanthren, Bild. aus Thebaol *M. Freund, E. Göbel* 2 1389.
- p-Phenetidin, Condensat. mit Furfurol *R. Ehrhardt* 2 2015.
- Phenetol, Einw. von  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2831.
- p-Phenetylquecksilberchlorid, Bild. aus Triphenylstibin-quecksilberchlorid, Eig. *C. Loeloff* 3 2842.
- Phenol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Einw. von Benzoylchlorid in Ggw. von sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *W. Nencki, F. Stoerber* 2 1771; Phosphorylir. *W. Autenrieth* 2 2372; Einw. von  $\text{SeOCl}_2$  *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2824; Addit.-prod. mit  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2832.
- Phenolalkohole, Einw. von Br *K. Auwers* 1 753.
- Phenol-azo-m-chlorbenzol, Verb. mit HCl, Bild., Eig., Anal., Einw. von Wasser *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1625; Wasserhalt. Modificat., Bild. *dis.* 2 1627.
- Phenol-azo-o-chlorbenzol, Verb. mit HCl, Bild., Eig., Anal., Einw. von Wasser od. Na-acetat *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1625; Wasser-

- halt. Modificat., Bild. *dis.* 2 1627.
- Phenol-azo-*p*-chlorbenzol**, Verb. mit HCl, Eig., Anal., Einw. von Wasser *J. T. Hewitt, F. G. Pope* 2 1626.
- Phenolcarbonsäurechloride**, Gesetz d. Bild. freier —, Bild. dch. Einw. v. PCl<sub>5</sub> auf (zur OH-Gruppe) *o*-substit. Salicylsäuren *R. Anschütz* 1 221.
- Phenole**, Condensat. mit Mandelsäure mittels 73-proc. Schwefelsäure *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 123; Eigenthüml. Nitrir.-prodd. von — *K. Auwers* 1 755; Condensat. mit Chinonen zu Oxy-alkyläthern *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 2 1464, 3 2563; Condensat. mit Chloressigsäure in Ggw. von sublimirt. FeCl<sub>3</sub> *M. Nencki* 2 1768; Condensat. mit Säurechloriden in Ggw. von sublimirt. FeCl<sub>3</sub> *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1769; Phosphorylir. d. — *W. Autenrieth* 2 2369.
- Phenole, *p*-Substituirte**, Nitrir. mittels N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- Pheno-naphtoxazone**, Nomenclatur, Nitro- u. Amino-Derivate *F. Kehrmann, E. Gauhe* 2 2130.
- Phenolphthaleïn**, Chinolide Derivate *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 175.
- Phenolphthalin-Carboxylester**, Darst., Oxydat. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 175.
- Phenosafrafin**, Bild. aus Apocynin, Constitut. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 2 1565; Ueberf. in Safranin *O. Fischer, E. Hepp* 1 399.
- Phenoxäthylamin**, Bild. aus Bromäthylphenyläther *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 810; Bild. aus Phenoxäthyl-*o*-aminosulfobenzoësäure *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1268.
- Phenoxäthyl-*o*-aminosulfobenzoësäure**, Bild., Eig., Anal., Einw. von HCl *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1268.
- Phenoxäthyl-*o*-benzoësäuresulfonid**, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenoxäthyl-*o*-aminosulfobenzoësäure *H. Eckenroth, G. Koerppen* 2 1268.
- ω*-Phenoxy-acetophenon-Oxim**, Reduct. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1126.
- Phenoxyl-acetaldehyd**, Ueberf. in Cumaron *R. Stoerner, Gieseke* 2 1703.
- Phenoxyl-essigsäure**, Ueberf. in Ketocumaran *R. Stoerner* 2 1712.
- p*-Phenoxylessigsäure-carbamid**, Darst., Eig., Anal., Umwandl. in d. Aethylester, Eig. u. Anal. dess. *C. Howard* 1 547.
- p*-Phenoxylessigsäure-hydrazin**, Bild., Eig., Anal. *C. Howard* 1 548; Einw. von Benzaldehyd, di-oxyweins. Na, Acetessigester *ders.* 2 2103.
- δ*-Phenoxy-valeronitril**, Bild. aus *α*-Cyan-*δ*-phenoxy-valeriansäure, Ueberf. in *s*-Phenoxy-amylamin u. Anal. dess. *J. D. Granger* 1 1057.
- Phenyl-acetaldehyd**, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 950.
- ps*-Phenyl-acetamid**, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew.-Bestimm., Ueberf. in *i*-Phenylessigsäure *E. Buchner* 1 634.
- Phenylacetimidäther**, Einw. von Hydrazin *A. Pinner, Goebel* 2 1886.
- Phenyläther**, Abkömml. d. — *C. Hausermann, Eug. Bauer* 1 738.
- Phenyl-äthoxy-pyrimidin**, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat u. Pt-salz *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2028.
- Phenyl-äthoxy-pyrimidin-carbonsäure**, Bild., Eig., Anal., Ag-salz, Ueberf. in Phenyl-pyrimidon-carbonsäure *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 1489.

- Phenyl-äthoxyl-pyrimidin-carbonsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal., Einw. von HCl u. KOH *S. Ruhemann, A.S. Hemmy* 2 1488.
- $\alpha$ -Phenyl-Aethylamin ( $\alpha$ -Methyl-Benzylamin), Bild. aus  $\omega$ -Phenoxy-acetophenonoxim *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1126.
- $\alpha$ -Phenyl-äthylanilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3179.
- Phenyl-äthylharnstoff, Bild. aus Oxäthylcarbaminsäureanhydrid u. Anilin, Eig. *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2495.
- $\beta$ -Phenyläthyl-1-phthalazin, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3036.
- N*-Phenyl-3-äthylthio-2-keto-4-dihydrochinazolin, Bild., Eig., Anal., Einw. von Anilin *H. N. McCoy* 2 1689.
- Phenylalanin s.  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -aminopropionsäure.
- Phenyl- $\alpha$ -amino-milchsäure, Einw. von Benzaldehyd *E. Erlenmeyer jun.* 3 2898.
- Phenyl-(*o m, p*-)aminophenyl-amino-phenylhydrotriazin, Bild., Eig., Anal., Diazotir. u. Combinat. mit Amino-2-naphthol-8-sulfosäure-6 u. Amino-1-naphthol-8-disulfosäure-3,6 zu Azofarbstoffen *E. Noeltling, F. Wegelin* 3 2601.
- Phenylamino-3-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze (Phenyl-*i*-rosindulin No. IV), Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman, W. Helwig* 3 2635.
- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -amino-propionsäure (Phenyl-alanin), Bild. aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure (= Plöchl's  $\alpha$ -Benzoylaminozimtsäure), Anal. d. Chlorhydrates *E. Erlenmeyer jun.* 3 2979.
- Phenyl-amino-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Pt-salz, Acetyl- u. Benzoyl-Verb. *S. Ruhemann, A.S. Hemmy* 2 2029.
- Phenylanilino-Aposafraninchlorid, Bild. aus Phenylphenazoniumsalzen, Eig., Anal. *F. Kehrman, W. Schaposchnikoff* 3 2626.
- Phenyl-Anilino-Essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 2 2305.
- Phenyl-Anisyl-Ketonchlorid, Einw. von Benzylamin *A. Hantzsch, E. v. Hornbostel* 3 3007.
- Phenyl-aposafranin, Bild. a. Chlor-phenylphenazoniumchlorid, Eig., Anal., Salze *O. Fischer, E. Hepp* 2 1831; Bild. aus Phenylphenazoniumsalzen, Eig., Anal. d. Pt-salzes *F. Kehrman, W. Schaposchnikoff* 3 2625.
- Phenyl-azo- s. Benzol-azo-.
- Phenyl-benzenylamidin (Benzenylphenylamidin), Darst., Eig., Anal., Constitut., Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  *H. v. Peckmann* 2 1781.
- Phenyl-benzolazophenyl-diketodihydropyrrolcarbonsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, G. Bertini* 1 604.
- $\beta$ -Phenyl-benzoparathiazin, Eig., Anal. *O. Unger* 1 609; *O. Unger, G. Graff* 3 2396.
- Phenyl- $\gamma$ -benzopyron s. Flavon.
- Phenyl-Benzoylaminoäthylcarbinol, Bild., Eig., Anal., Einw. von HCl *L. Behr-Bregowski* 2 1524.
- Phenyl-Benzoylaminoäthylketon, Bild., Eig., Anal., Reduct. zu Phenyl-benzoylaminoäthylcarbinol *L. Behr-Bregowski* 2 1523.
- symm.* Phenyl-Benzoyl-Hydrazin, Bild. bei d. Einw. von Phenylhydrazin auf Bis-benzoyloxycrotonsäureäthylester, Eig., Anal., Ueberf. in Benzoyldiazobenzol *C. Paal, F. Härtel* 2 1996.
- Phenyl-benzoyl-isoxazolone ( $\alpha$ - u.  $\beta$ -Verb.), Bild., Eig., Anal., Constitut. *P. Rabe* 2 1614.
- Phenyl-Benzoylmethyl-Aether s.  $\omega$ -Phenoxy-acetophenon.

- $\beta$ -Phenyl-*p*-benzoyloxy-*o*-toluoxazol, Bild., Eig., Anal., Verseif. *F. Henrich* 1 1104.
- Phenyl (*a*)-benzyl (*b*)-benzenylamidin (Benzenyl-phenyl-benzylamidin), Bild., Eig., Constitut., Methylier. *H. v. Peckmann, B. Heinze* 2 1780, 1787.
- Phenyl-bronztraubensäure, Einw. von  $\text{NH}_3$ , Ueberf. in  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure-amid *E. Erlenmeyer jun.* 3 2977.
- Phenyl-brom-essigsäureäthylester, Verkett. mit: Anilin *C. A. Bischoff* 2 2905; *o*-Toluidin *ders.* 3 2464; *m*-Toluidin *ders.* 3 2468; *p*-Toluidin *ders.* 3 2472; *m*-Xylidin *ders.* 3 2477; *o*-Nitranilin *ders.* 3 2765; *m*-Nitranilin *ders.* 3 2766; *p*-Nitranilin *ders.* 3 2768; *o*-Chloranilin *ders.* 3 2760; *m*-Chloranilin *ders.* 3 2762; *p*-Chloranilin *ders.* 3 2763; Nitro-2-toluidin-1,4 *ders.* 3 2770; Nitro-5-toluidin-1,2 *ders.* 3 2771; Nitro-3-toluidin-1,4 *ders.* 3 2772; Benzylamin *ders.* 3 3172; Methylanilin *ders.* 3 3171; Aethylanilin *ders.* 3 3179.
- Phenyl-brom-milchsäuren, Bild. aus d. beiden Phenylglycerinsäuren vom F. 120–121° bez. 141°, Eig., Anal. *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1603, 1605.
- Phenyl-*m*-chloranilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2762.
- Phenyl-*o*-chloranilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2761.
- Phenyl-*p*-chloranilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2763.
- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -chlor-chinolin, Darstell., Eig., Anal., Ueberf. in  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxy-chinolin *L. Knorr, Ed. Fertig* 1 938.
- p*-Phenyl-*p*-chlor-diphenyl, Bild., Eig., Anal. *E. Castellana* 3 2800.
- N*-Phenyl-3-chlor-2-keto-4-dihydrochinazolin, Bild., Eig., Einw. von Anilin *H. N. Mc Coy* 2 1691.
- $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor-milchsäure, Bild. aus  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäurenitril *S. Gabriel, G. Eichenbach* 1 1129.
- Phenyl-chlor-pyrimidin, Bild., Eig., Anal., Pt-salz, Ueberf. in Phenyl-amino-pyrimidin *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2029.
- Phenyl-cinnamenyl-anilinothio-biazolin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates *M. Busch, H. Ridder* 1 854.
- Phenyl-*i*-cyanat, Einw. auf Hydrazone *A. Arnold* 1 1015; Einw. auf Diazoamidoverbb. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1405.
- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diazobenzol- $\beta$ -*p*-bromphenyl-Harnstoff (Diazophenyl-brom-diphenyl-Harnstoff), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. conc. HCl *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1405.
- $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diazobenzol- $\beta$ -*p*-chlorphenyl-Harnstoff (Diazophenyl-chlor-diphenyl-Harnstoff), Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1408.
- Phenyl-1-dibenzyl-4-thiosemicarbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 848.
- Phenyl-1-dibrom-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1018.
- N*-Phenyl-3-dichlor-2-keto-4-tetrahydrochinazolin, Bild., Eig., Uebergang in *N*-Phenyl-3-chlor-2-keto-4-dihydrochinazolin *H. N. Mc Coy* 2 1691 Anm.
- Phenyl-di-jodthiänyl-methan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2037.
- Phenyl-diketohydrinden-*p*-Toluid, Darst., Eig., Anal. *C. Liebermann* 3 3141.
- Phenyl- $\alpha, \mu$ -Dimethyloxazolidyl-Harnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Oesterreich* 2 2257.

- Phenyl- $\alpha$ , $\mu$ -Dimethyloxazolidyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Oesterreich* 2 2257.
- Phenyl-di-nitrophenyl-wismuthdichlorid (Dinitro-triphenylwismuth-dichlorid), Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2846.
- Phenyl-di-nitrophenyl-wismuthdinitrat (Dinitro-triphenylwismuth-dinitrat), Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S u. conc. HCl *A. Gillmeister* 3 2844.
- N*-Phenyl-3-diphenylimino-2,4-tetrahydrochinazolin s. *N*-Phenyl-3-phenylimino-4-phenylamino-2-dihydrochinazolin.
- Phenyl-dithiänyl-methan, Darst., Nitro- u. Amino-Derivate, Sulfonsäuren dess. *A. Nahke* 2 2033; Bild. aus Thiophen u. Benzotrichlorid, Eig., Anal. *ders.* 2 2043.
- Phenyl-dithiänyl-methan-trisulfonsäure, Ba- u. Ca-salz, Eig. u. Anal. *ders.* *A. Nahke* 2 2033.
- Phenylbraun s. Bismarckbraun.
- m*-Phenylendiamin, Ueberf. in Bis-Diazoniumsalze *A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 92; Verh. gg. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter versch. Bedingg., Ueberf. in Bismarckbraun *E. Tluber, F. Walder* 2 2112, 3 2899; vgl. auch *R. Mühlau, L. Meyer* 2 2203; Verh. beim Erhitzen mit HCl *J. Meyer* 3 2569; Ueberf. in Tetramethyl-*m*-phenylendiamin *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3110.
- o*-Phenylendiamin, Condensat. mit Säureamiden u. Estern *St. v. Niementowski* 3 3062; mit *o*-Aminobenzamid, *o*-Amino-*p*-toluylamid *ders.* 3 3066.
- p*-Phenylendiamin, Darst. aus *p*-nitrophenylhydrazindisulfons. *K. A. Hantzsch, H. Borghaus* 1 91; Ueberf. in Bis-Diazoniumsalze *ders.* 1 92; Verh. beim Erhitzen mit HCl oder ZnCl<sub>2</sub>-lsg. *J. Meyer* 3 2569.
- m*-Phenylendiamin-azo-*m*-phenylenoxaminsäure, Bild., Eig., Anal., Ag-salz, Ueberf. in Triamino-azobenzol *R. Mühlau, L. Meyer* 2 2204.
- o*-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2026.
- p*-Phenylendiamino-diäthylentetracarbonsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2026.
- Phenylendiazosulfid, Bild. aus  $\beta$ -Methyl-benzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester *O. Unger, G. Graff* 3 1397; Verh. gg. Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2558.
- Phenylendisazo-*m*-phenylendiamin s. Benzol-disazo-*m*-phenylendiamin.
- m*-Phenylloxaminsäure, Diazotir. u. Combinat. mit *m*-Phenylendiamin *R. Mühlau, L. Meyer* 2 2204.
- Phenyl-essigsäure, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 949; Bild. aus Dibenzyl-dihydrotetrazin *A. Pinner, Goebel* 2 1889; Bild. aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure *E. Erlenmeyer jun.* 3 2978.
- i*-Phenyl-essigsäure, Bild., Eig., Anal., Salze, Verh. gg. HBr *E. Buchner* 1 632, 635; Reduct. *ders.* 2 1949.
- Phenyl-essigsäureäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 949.
- ps*-Phenyllessigsäureäthylester, Ueberf. in *ps*-Phenylacetamid, Constitut., spectrokop. Unters. d. Lsg. in Schwefelsäure (*O. Unger*) *E. Buchner* 1 634.
- i*-Phenyllessigsäuro-amid, Bild., Eig., Anal. u. Mol.-Gew.-Bestimm. *E. Buchner* 1 635.
- i*-Phenyllessigsäuro-mono- u. dihydrobromid, Darst., Eig., Anal., Reduct. *E. Buchner* 1 632, 636.
- Phenyl-Formazyl-Keton, Ueberf. in Diphenyl-benzoyl-tetrazoliumchlorid *E. Wedekind* 3 2997.

- Phenyl-glycerinsäure vom F. 120—121°, Darst., Eig., Anal., Salze, Phenylhydrazid, Ueberf. in eine Phenylbrommilchsäure, Acetylverb., Spalt. in ihre opt. Componenten, Ueberf. in d. Phenylglycerinsäure vom F. 141°, Constitut. *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1601.
- Phenyl-glycerinsäure vom F. 141°, Darst., Eig., Anal., Phenylhydrazid, Ueberf. in eine Phenylbrommilchsäure, Acetylverb., Dibenzylester, Salze, Verss. zur Spalt. in d. opt. Componenten, Umwandel. in d. Phenylglycerinsäure vom F. 120—121°, Constitut. *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1604.
- Phenylglycerinsäure-dibenzylester, Bild. d. Ester aus d. Phenylglycerinsäuren vom F. 120—121° bez. 141°, Eig., Anal., Verb. gg. Alkalien *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1605, 1612.
- Phenyl-glycerinsäuren, Darst. von zwei stereoisomeren — von d. FF. 120—121° u. 141°, Eig., Constitut. *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1600.
- d*- u. *l*-Phenylglycerinsäuren (aus der Phenylglycerinsäure vom F. 120—121°), Bild., Eig., Anal. d. Zn-salze *J. Plüchl, B. Mayer* 2 1609.
- Phenylglyoxyl-carbonsäure (Phtalonsäure), Bild. aus *o*-Oxyamyl-benzoösäure, Anal. d. Hydrazons, Oxydat. zu Phtalsäure *G. Ciamician, P. Silber* 2 1430; Darst. aus Naphtalin, Ueberf. in Phtalsäure *J. Procházka* 3 3108.
- Phenylglyoxyl-dicarbon-säure, Trenn. von Benzaldehyd-dicarbon-säure u. Hemimellithsäure, Eig., Anal. d. Dianilinsalzes *C. Liebermann* 1 695.
- Phenyl-Heptyl-Keton (Octanoylbenzol), Bild., Eig., Anal., Oximir. *V. Meyer, W. Scharvin* 2 1943.
- Phenyl-Heptyl-Ketoxim, Bild., Eig., Anal. *V. Meyer, W. Scharvin* 2 1943.
- N-Phenyl-Hexylon-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Pt-salz *M. Kahan* 2 1324.
- Phenylhydrazin, Einw. auf Thio-benzoyl-thioessigsäuredisulfid *E. Baumann, E. Fromm* 1 116; Molekularrefract. *J. W. Brühl* 1 167; Bild. dch. Reduct. von *i*-Diazobenzolkalium mit Na-amalgam *E. Bamberger, N. Rongger* 1 215; Einw. von Chlor-kalklg., Bild. von Azobenzol, neben Anilin u. Benzol *H. Brunner, L. Pelet* 1 284; Darst. aus *n*-Diazobenzolkalium *A. Hantzsch* 1 340; Bild. aus phenylhydrazindisulfons. *K. E. Bamberger* 1 372; Einw. von  $\text{CHCl}_3$  *H. Brunner, H. Leins* 3 2587; Zur Einw. von  $\text{CHCl}_3$  + alkoh. KOH auf —, Entgegn. an *Brunner u. Leins S. Ruhemann* 3 2869.
- Phenylhydrazindisulfonsaures Kalium, Bild. aus Nitrosoacetanilid u. Pottaschesulfit, Verb., Anal. *E. Bamberger* 1 372; Darst., Eig., Anal., Ueberf. in Fischer's benzoldiazosulfons. K, in phenylhydrazinmonosulfons. K u. in sulfanilsäurehydrazosulfons. K *E. Bamberger, A. Meyenberg* 1 374.
- Phenylhydrazinmonosulfonsaures Kalium, Bild. aus phenylhydrazindisulfons. K *E. Bamberger, A. Meyenberg* 1 377.
- Phenylhydrazin-*?*-nitrobenzoat, Bild. aus Nitrobenzoylsuperoxyd u. Phenylhydrazin, Eig., Anal. *L. Vaino* 2 2005.
- Phenylhydrazino-acetessigsäureäthylester, Einw. von  $\text{NH}_3$ . OH *R. Schiff, G. Viciani* 1 1164.
- Phenylhydrazino-acetessigsäure-Oxim s. Acetessigsäure-phenylhydrazoxim.
- $\alpha$ -Phenylhydrazino- $\beta$ -oximino-buttersäures. Acetessigsäure-phenylhydrazoxim.

- Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure, Darst. aus *n*- u. *i*-diazosulfanils. Na *E. Bamberger, N. Rongger* 1 218.
- Phenylhydrazinverbindungen, *asymm*- s. *H. Rupe, J. Vsetecka* 1 1101.
- Phenylhydrazon d. Acet-, Benz- u. Salicyl-Aldehydes *E. Fischer* 2 1240.
- Phenyl-hydrochinoyl-essigsäurelacton, Darst., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 130.
- Phenyl-hydroxylamin, Einw. von SO<sub>2</sub> *E. Bamberger, E. Hindermann* 1 654; Darst., Condensat. mit Furfurol *R. Ehrhardt* 2 2017; Condensat. mit Glyoxal zu Glyoxim-N-phenyläther u. Bild. bei d. Spalt. d. Aethers *H. v. Pechmann* 3 2462, 2875, 2877.
- Phenyliminodiessigsäure-amid u. -imid s. Anilino-diessigsäureamid u. -imid.
- Phenylisindazol, Nicht-Entsteh. bei Einw. von Phenylhydrazin auf Salicylaldehyd *E. Fischer* 2 1243.
- Phenylisoxazolom vom F. 1520, Constitut., Benzoylir. *P. Rabe* 2 1615.
- Phenyljodidechlorid, Einw. auf Quecksilberdiphenyl *C. Willgerodt* 1 56; Einw. von Zinkäthyl *A. Lachmann* 1 887.
- $\alpha$ -Phenyl-keto-dihydrobenzoparathiazin, Bild., Eig., Anal. *O. Unger, G. Graff* 3 2396.
- Phenylketo-diphenyl-tetrazoliumchlorid s. Diphenyl-benzoyl-tetrazoliumchlorid.
- Phenyl-*p*-Kresyl-Aether, Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 884.
- Phenyl-*p*-kresyl-brom-essigsäurelacton, Darst., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 130.
- Phenyl-*m*-kresyl-essigsäurelacton, Darst., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 130.
- Phenyl-1-methoxybenzyliden-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1018.
- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methoxy-chinolin, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in N-Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -chinolon *L. Knorr, Ed. Fertig* 1 939.
- Phenyl-methylanilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 3176.
- Phenyl-Methylazimidophenyl-Harnstoff (Methylazimidocarbanilid), Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2854.
- Phenyl-Methylazimidophenyl-Thioharnstoff (Methylazimido-sulfocarbanilid), Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, E. Koch* 3 2854.
- N-Phenyl-3-methylthio-2-keto-4-dihydrochinazolin, Bild., Eig., Constitut. *H. N. McCoy* 2 1690 Anm.
- $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäureamid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Zimmtsäure *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1129.
- $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäurenitril, Bild., Eig., Anal., Reduct., Ueberf. in  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -ohlormilchsäurenitril u.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäureamid, Einw. von HBr *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1128.
- $\beta$ -Phenyl-naphtalin, Bild. aus Dioxo(2,3)phenyl-dioxy(1,4)naphtyläther *S. Blumenfeld, P. Friedlaender* 3 2566.
- Phenylnaphtophenazoniumsalze, Einw. von NaOH u. Aminen *F. Kehrman, W. Schaposchnikoff* 3 2627; Nachweis im Einw.-prod. von  $\beta$ -Naphtochinon auf *o*-Aminodiphenylamin *F. Kehrman, W. Helwig* 3 2636.
- Phenyl-1-naphtophenazoniumsalze, Bild., Eig., Anal., Einw. von Aminen *F. Kehrman, W. Helwig* 3 2630.

- Phenyl- $\beta$ -naphtyl-benzenyl-amidin (Benzenyl-phenyl- $\beta$ -naphtyl-amidin), Bild., Eig., Anal., Constitut., Methylin. *H. v. Pechmann, B. Heinze 2 1783.*
- Phenyl- $\beta$ -naphtyl-diketo-dihydropyrrolcarbonsäure-Aethyl ester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, C. Bertini 1 604.*
- Phenyl- $\beta$ -naphtyl-triazol, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, A. Salomon 2 1883.*
- Phenylnitramin s. Diazobenzol-säure.
- Phenyl-*m*-nitroanilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 2766.*
- Phenyl-*o*-nitroanilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 2765.*
- Phenyl-*p*-nitroanilino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 2768.*
- Phenyl-*o*-Nitrobenzyl-Oxyharnstoff, Bild. aus  $\beta$ -*o*-Nitrobenzylhydroxylamin *C. Kjellin, K. Kuglensjerna 1 518.*
- Phenyl-nitro-indazon, Bild., Eig., Anal. *H. Rupe 1 1100.*
- Phenyl-*m*-nitrophenyl-anilinothiobiazolin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates *M. Busch, H. Ridder 1 854.*
- Phenyl-(*o,m,p*-)nitrophenyl-amino-phendihydrotriazin, Bild., Eig., Anal., Reduct. *E. Noelling, F. Wegelin 3 2600.*
- Phenyl-*m*-nitrophenyl-benzonylamidin (Benzenyl-*m*-nitrodiphenylamidin), Bild., Eig., Anal., Methylin. *H. v. Pechmann, B. Heinze 2 1785.*
- Phenyl-nitrophenyl-dibenzyl-amino-thiobiazolin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrats *M. Busch, H. Ridder 1 855.*
- Phenyl-nitroso-hydroxylamin-methyläther, Darst. aus d. Ag-salz d. Phenyl-nitroso-hydroxylamins *L. Bamberger 1 373 Anm.*
- Phenyl-nitro(*ö-o*)toluidino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 2771.*
- Phenyl-nitro(*ö-p*)toluidino-essigsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff 3 2772.*
- Phenyl-1-oximinobenzyl-3-isoxazon-oxim-2, Ident. mit d. von Müller u. H. v. Pechmann aus Phenylglyoxal erhalt. Verb.  $C_{16}H_{13}N_3O_3$ , Darst. aus *i*-Nitrosoacetophenon, Eig., Verb. *gr. conc. Salpeter- u. Salz-Säure R. Scholl, M. Baumann 2 1291, 1312.*
- Phenyl-oxy-acetimidäther, Einw. von Hydrazin *A. Pinner, Goebel 2 1890.*
- Phenyl-Oxyhexyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in N-Phenyl-Hexylen-*ps*-thioharnstoff *M. Kahan 2 1324.*
- Phenyl- $\beta$ -oxynaphtyl-essigsäurelacton, Darst., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, J. Flatau 1 130.*
- Phenyl-*o*-oxyphenyl-äthoxy-essigsäure (*o*-Oxydiphenyl-äthoxy-essigsäure), Darst., Eig., Anal., Lacton, Eig. u. Anal. dess. *A. Bistrzycki, J. Flatau 1 128.*
- Phenyl-*o*-oxyphenyl-essigsäure (*o*-Oxy-diphenyl-essigsäure), bas. Ba-salz, Benzoylverb. *A. Bistrzycki, J. Flatau 1 126.*
- Phenyl-*o*-oxyphenyl-brom-essigsäurelacton (*o*-Oxy-diphenyl-brom-essigsäurelacton), Darst., Eig., Anal., Einw. von Alkohol *A. Bistrzycki, J. Flatau 1 127.*
- Phenyl-*p*-oxyphenyl-essigsäure (*p*-Oxy-diphenyl-essigsäure), Darst., Eig., Anal. *A. Bistrzycki, J. Flatau 1 125.*
- Phenyl-oxy-pyrimidin, Ueberf. in Phenyl-äthoxy- u. Phenyl-chlor-Pyrimidin *S. Ruhemann, A. S. Hemmy 2 2028.*

- Phenyl-oxy-pyrimidincarbon-  
säure (aus Dicarboxylglutaminsäure-  
ester u. Benzamidin) =  $\mu$ -Phenyl-  
oxy-3-pyrimidincarbon-2 S.  
*Ruhemann, A. S. Hemmy 2 2027.*
- $\mu$ -Phenyl-oxy-3-pyrimidin-  
carbonsäure-1 = Phenyl-oxy-pyri-  
midincarbon-1 von Pinner (aus  
Benzamidin u. Oxaloesigester) *S. Ruhe-  
mann, A. S. Hemmy 2 2027.*
- Phenyl-oxy-pyrimidincarbon-  
säure (von Pinner) (aus Benz-  
amidin u. Oxaloesigester) =  $\mu$ -Phe-  
nyl-oxy-3-pyrimidincarbon-2 S.  
*Ruhemann, A. S. Hemmy 2 2027.*
- $\beta$ -Phenyl-*p*-oxy-*o*-toluoxazol,  
Bild., Eig., Anal., Acetylverb.,  
Eig. u. Anal. ders. *F. Henrich 1  
1105.*
- Phenyl-Phenacyl-Aether, Oxim  
d. — s. *o*-Phenoxy-acetophenon-  
Oxim.
- Phenylphenazoniumsalze. Einw.  
von Alkalien u. Aminen *F. Kehr-  
mann, W. Schaposchnikoff 3 2620.*
- Phenyl-1-phenyläthyl-5-triazol-  
1,2,4, Bild., Eig., Anal.,  
Salze, Einw. von Br. *A. Cleve 3 2436.*
- N*-Phenyl-3-phenylamino-2-  
keto-4-dihydrochinazolin (*N*-  
Phenyl-3-phenylimino-2-  
keto-4-tetrahydrochinazolin)  
(Base  $C_{20}H_{15}N_3O$ ), Bild. aus *N*-  
Phenyl-3-phenylimino-4-phenylami-  
no-2-tetrahydrochinazolin (Base  
 $C_{26}H_{20}N_4$ ) u. aus *N*-Phenyl-3-thio-  
2-keto-4-tetrahydrochinazolin bez.  
dessen Aethyläther, Eig., Anal.,  
Constitut., Ueberf. in *N*-Phenyl-3-  
diketo-2,4-tetrahydrochinazolin *H. N.  
Mc. Coy 1 1093, 2 1682, 1687.*
- Phenyl-1-phenylchloräthyl-5-  
chlor-3-triazol-1,2,4, Bild.,  
Eig., Anal., Reduct. *A. Cleve 3  
2435.*
- Phenyl-1-phenyldibromäthyl-  
5-triazol-1,2,4, Bild., Eig., Anal.  
*A. Cleve 3 2438.*
- N*-Phenyl-3-phenylimino-2-  
keto-4-tetrahydrochinazolin  
s. *N*-Phenyl-3-phenylamino-2-keto-  
4-dihydrochinazolin.
- N*-Phenyl-3-phenylimino-4-  
phenylamino-2-dihydrochin-  
azolin (*N*-Phenyl-3-di-phenyl-  
imino-2,4-tetrahydrochinazo-  
lin) (Base  $C_{26}H_{20}N_4$ ), Bild. zweier  
Modificat. ders. bei Einw. von  
 $AlCl_3$  auf d. Hydrochloride d. Car-  
bodiphenylimids, Eig., Anal., Mol-  
Gew., Umwandl. in einander, Einw.  
von HCl, Ueberf. in *N*-Phenyl-3-  
phenylamino-2-keto-4-dihydrochin-  
azolin u. in *N*-Phenyl-3-diketo-2,4-  
tetrahydrochinazolin, Synthese aus  
*N*-Phenyl-3-chlor-2-keto-4-dihydro-  
chinazolin, Constitut. *H. N. Mc. Coy  
1 1091, 2 1684, 1692.*
- Phenyl-propionsäure, Bild. bei  
Einw. von benzoës. Ag auf Di-  
bromhydrozimmtsäureäthylester *J.  
Plöchl, B. Mayer 2 1601.*
- $\gamma$ -Phenyl-Propylamin, Bild. aus  
 $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäurenitril u. aus  
Zimmtsäurenitril, Pikrat u. Eig.  
dess. *S. Gabriel, G. Eschenbach 1  
1128.*
- Phenyl-*p*-*i*-propylphenyl-oxy-  
pyrimidin, Bild., Eig., Anal. *Ph.  
Flatow 2 2008.*
- Phenyl-1-pyrazolidon-3,5, Con-  
densat. mit Aldehyden, Einw. von  
Br u.  $CHCl_3$  + Kalilauge *Th. Asher  
1 1018.*
- Phenyl-pyrimidon, Bild., Eig.,  
Anal., Ag- u. Pt-salz *S. Ruhemann,  
A. S. Hemmy 2 1491.*
- Phenylpyrimidon-carbonsäure,  
Bild., Eig., Anal., Ag-salz u. Anal.  
dess. *S. Ruhemann 1 822; Eig.,  
Aethylderivat, Ueberf. in Phenyl-  
pyrimidon S. Ruhemann, A. S.  
Hemmy 2 1488.*
- Phenylpyrimidon-carbonsäure-  
äthylester, Bild., Eig., Anal., Ver-  
soif., Aethylir. *S. Ruhemann 1 822;*

- Darst., Chlorhydrat, Pt-doppelsalz u. Anal. dess., Verseif., Aethyl-derivat *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 1488; Bild. aus Benzamidoxim u. Dicarboxyglutaconsäureester, Anal. *C. Wolf* 2 1564.
- Phenylpyrotartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3040.
- Phenylquecksilberchlorid, Entsteh. bei Einw. von Phenyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl, Doppelsalz mit Diphenyljodiniumchlorid *C. Willgerodt* 1 56; Bild. aus Triphenylwismuth *A. Gillmeister* 3 2844.
- Phenyl-rosindulin, Bild. aus Chlor-naphthophenazoniumchlorid, Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 2 1829.
- Phenyl-*i*-rosindulin s. Phenyl-amino-3-Phenyl-*i*-naphthophenazoniumsalze.
- Phenylsenföhl, Einw. auf Hydrazone *A. Arnold* 1 1015.
- Phenyl-styrenyl-oxy-triazol, Einw. von  $\text{PCl}_5$  *A. Cleve* 3 2435.
- Phenyl-1-styrenyl-5-triazol-1,2,4, Bild., Eig., Anal., Salze *A. Cleve* 3 2437.
- Phenyl-1-styriolen-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1018.
- Phenylsulfaminsäure, Umlager. in Sulfanilsäure *E. Bamberger, E. Hindermann* 1 654; Umlager. in *o*- u. *p*-Anilinsulfosäure *E. Bamberger, J. Kunz* 2 2276.
- Phenylsulfocarbaminsäure, Darst.,  $\text{NH}_4$ -Salz u. Anal. dess., Salze organ. Basen, Eig., Anal. u. Ueberf. ders. in Thiosemicarbazide *M. Busch, H. Ridder* 1 844.
- Phenylsulfon-hydroazobenzol (Benzolsulfinsäure-Azobenzol), Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2555.
- Phenylsulfonhydrazokörper, Bild., Eig., Constitut. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2550, 2555.
- Phenylsulfon-hydrazobrombenzolecyanid (Brombenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Brombenzoldiazocarbamid *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2556.
- Phenylsulfon-hydrazochlorbenzolecyanid (Chlorbenzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure), Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2555.
- Phenyl-(*o*, *m*, *p*-)sulfophenyl-amino-phenylhydrotriazin, Bild., Eig., Anal. *E. Noetting, F. Wegelin* 3 2599.
- Phenyl-Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-Harnstoff (asymmetr. Tetramethyldiaminocarbanilid), Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3114.
- Phenyl-Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-Thioharnstoff (asymm. Tetramethyldiaminosulfocarbanilid), Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3114.
- Phenyl-Thiophenyl-Thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Freund, H. Michaels* 2 1377.
- N*-Phenyl-3-thio-2-keto-4-tetrahydrochinazolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Phenyl-3-diketo-2,4-tetrahydrochinazolin, Einw. von Anilin u. Cl, Aethyl- u. Methyl-Aether *H. N. Mc. Coy* 2 1668, 1690 Anm.
- $\beta$ -Phenyl-thiophen, Bild. bei Einwirk. von Thiophen auf Nitrosoacetanilid, Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 369.
- o*-Phenyl-thio-ureido-benzoë-säure, Bild., Uebergang in *N*-Phenyl-3-thio-2-keto-4-tetrahydrochinazolin *H. N. Mc. Coy* 2 1688.
- $\beta$ -Phenyl-*m*-tolimidazol, Bild. aus salzs. *m*, *p*-Toloylendiamin u. Benzamid *St. v. Niementowski* 3 3061.
- Phenyl-*m*-toluido-essigsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2468.

- Phenyl-*p*-toluido-essigsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2472.
- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure, Ident. mit d.  $\alpha$ -Benzoylaminozimmtsäure von Plöchl, Spalt. in Phenyllessigsäure u. Phenylalanin, Anal., Theorie d. Bild. aus Phenylbrenztraubensäure u.  $\text{NH}_3$  *E. Erlenmeyer jun.* 3 2977.
- $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -toluylamino-propionsäure-amid, Ident. mit: Benzoyldiaminozimmtsäure-lactimid, Phenyl- $\beta$ -aminomilchsäure bez. Imidozimmtsäure-anhydrid von Plöchl, Bild. aus Phenylbrenztraubensäure, Spalt. dch. Salzsäure *E. Erlenmeyer jun.* 3 2977.
- Phenyl-tolyl (Gemisch von *o*- u. *p*-), Bild. dch. Einw. von Toluol auf Nitroacetanilid, Anal. *E. Bamberger* 1 369.
- Phenyl-*p*-tolyl-diketodihydropyrrolcarbonsäure-Aethyl-ester, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, C. Bertini* 1 603.
- Phenyl-*l*-*o*-tolyl-thiosemicarbazid, Bild. aus phenylsulfocarbuzins. *o*-Toluidin, Eig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 846.
- $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -trimethylacetylbuttersäure (Dimethyl-2,2-phenyl-5-heptanon-3-säure-7,  $\beta$ -Ketonsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ), Bild., Eig., Anal., Amid, Einw. von Hydroxylamin *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2271.
- Phenyl-*m*-xylido-essigsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2477.
- Phoron, Einw. von Hydroxylamin, Ueberf. in Triacetonhydroxylamin, dessen Oxim u. eine Base  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  *C. Harries, F. Lehmann* 1 230; Ueberf. in Triacetondihydroxylamin u. dessen Anhydrid (d. i. Base  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ ), Darst. von Triacetonhydroxylamin *dies.* 3 2726; Verh. gg. Benzaldehyd *D. Vorländer* 2 2267.
- Phoron-hydroxylamin s. Triacetonhydroxylamin.
- Phoron-oxim (von Naegeli), Zur Bild. d. —, vgl. *C. Harries, F. Lehmann* 1 230.
- Phosphoniumjodid, Einw. von Methyl- u. Aethyl-Aether *P. Fireman* 1 1088.
- Phosphor, Autoxydat. d. — *C. Engler, W. Wild* 2 1680.
- Phosphorige Säure, Constat. *A. Michaelis, Th. Becker* 1 1003; Quantitat. Bestimm. von  $\text{HgO}$ -Salzen mittels — u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  *L. Vanino, F. Treubert* 3 2808.
- Phosphorigsäure-diäthylester, Bild., Eig., Anal., Na-Salz u. Ueberf. in Aethylphosphinsäure-diäthylester *A. Michaelis, Th. Becker* 1 1005.
- Phosphortrichlorid, Ueberf. in Acetodiphosphorige Säure *H. von Baeyer, K. A. Hofmann* 2 1973.
- Phosphorweinsäurechloride, Bild., Eig. *P. Walden* 3 2886.
- Phosphorylirung, Definit. *W. Autenrieth* 2 2370.
- Phtalanil, Bild. aus Phtalanilin, Eig., *M. Rogow* 2 1443.
- Phtalanilid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phtalanil *M. Rogow* 2 1442.
- Phtalazin, Bild. aus Chlor-4-phtalazin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3024.
- Phtalazin-*l*-acrylsäure, Bild., Eig., Anal., Salze *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 3034.
- Phtal-*ps*-cumidid, Bild., Eig., Anal. *M. Rogow* 2 1443.
- Phtalid, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 950; Bild. aus *o*-Cyanbenzylchlorid u. Cu-nitrat, Anal. *Th. Posner* 2 1695.
- Phtalimid, Bild. aus *syn-o*-Cyanbenzaloxim u. *o*-Cyanbenzamid *Th. Posner* 2 1697.

- o*-Phtalonitril, Bild. aus *syn-o*-Benzaldoxim, Eig., Anal., Ueberf. in Phtalsäure *Th. Posner* 2 1698.
- o*-Phtalonitrilamid s. *o*-Cyanbenzamid.
- Phtalonsäure s. Phenylglyoxyl-carbonsäure.
- Phtalsäure, Krystallwassergehalt d. Na- u. Ca-salze *Th. Salzer* 2 1496; Bild. aus *o*-Phtalonitril, *F. Th. Posner* 2 1699; Darst. aus Naphtalin *J. Procházka* 3 3108.
- Phtalsäure-anhydrid, Einw. auf *o*-Amino-azotoluol *E. Noetting, F. Wegelin* 3 2604.
- Phtalsäure-benzylester (neutraler u. saurer), Bild., Eig., Anal., Constitut. *Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 780.
- Phtalsäure-cetylesther, Bild., Eig., Anal., Constitut. *Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 783.
- Phtalsäureester, Darst., Constitut. *Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 780.
- Phtalsäure-eugenolester, Darst., Eig., Einw. von Anilin u. Phenylhydrazin *M. Rogow* 2 1796.
- Phtalsäure-*p*-nitrobenzylester, Bild., Eig., Anal., Constitut. *Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 782.
- i*-Phtalsäure, Eig., Krystallwassergehalt d. Ca-Salzes *Th. Salzer* 2 1498.
- Phtalyl-methyltartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3041.
- Phtalyl-superoxyd, Verh. gg.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  *L. Vanino* 2 2005.
- Physcianin, Ident. mit Betocrinol-carbonsäuremethylester *O. Hesse* 2 1988.
- Physciol, Bild. aus Hesse's Atranorsäure, Ident. mit d. Atranorinsäure von Paternò u. Ogliastro *O. Hesse* 1 359.
- Physcion, Vork., Ident. mit d. Chrysophansäure von Rochleder u. Heldt *O. Hesse* 1 365; Vork., Beziehung zu Nephromin *ders.* 2 1983, 1989.
- Physikal. Beitrag z. Constitutionsbestimm. *P. Drude* 1 940.
- Physodin, Nicht-Existenz *O. Hesse* 2 1988.
- Physodsäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 2 1987.
- $\alpha$ -Picolin, Condensat. mit Piperonal *J. Thiemich* 2 1578.
- Pikramid, Reduct. zu Diamino-1,2-dinitro-4,6-benzol, Triamino-1,2,4-nitro-6-benzol u. Tetraamino-1,2,4,6-benzol *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 539.
- Pikrolonsäure s. Methyl-3-nitrophenyl-1-nitro-4-pyrazolon-5.
- Pikryl-*o*-benzoësauresulfimid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Nalkoholat *H. Eickenroth, G. Koerppen* 2 1269.
- Pikrylchlorid, Ueberf. in Diamino-1,2-dinitro-4,6-benzol u. Triamino-1,2,4-nitro-6-benzol *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 542; Einw. auf unsymm. Alkylphenylhydrazine *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2818.
- Pimelinsäure s. *i*-Propylbernsteinsäure.
- Pinakolin, Bild. aus Pinakon *D. Vorländer* 2 2266; Constitut., Ueberf. in Benzal-pinakolin, Bild. aus Trimethylacetyl-benzoyl-methan *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2268, 2273.
- Pinakon, Ueberf. in Pinakolin *D. Vorländer* 2 2265.
- Pinastrinsäure (Zopf) s. Chryso-cetrarsäure.
- Pinen, Einw. von conc. HJ bei 260–280° *W. Markownikoff, Orloff* 2 1215.
- Pinonsäure, Ueberf. in *anti*-Oxydihydrocampholensäure *F. Tiemann* 1 409.
- Piperazin, Sulfat, Acetat, Diacetylverb., Einw. von  $CS_2$ ,  $COCl_2$ , Benzaldehyd, Formaldehyd *W. Herz* 2 1581.

- Piperazinbasen, Isolir. aus käufli. Amylalkohol, in welchem Na aufgelöst wurde *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 225.
- Piperidinbasen, Isolir. aus käufli. Amylalkohol, in welchem Na aufgelöst wurde *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 225.
- Piperidyl-äthylendicarbon-säureäthylester, Bild., Eig., Anal. *S. Ruhemann, A. S. Hemmy* 2 2025.
- Piperidyl-4-phenyl-1-thiosemi-carbazid, Bild., Eig., Anal. *M. Busch, H. Ridder* 1 849.
- Piperonal-dimethylacetal, Darstell., Eig., Anal. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3058.
- Piperonal-methylisoxazonon, Bild., Eig., Anal, Verb. gg. KOH *R. Schiff, M. Betti* 2 1339.
- Piperonyl- $\alpha$ -picolin, Darst., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Dibromid, Reduct. zu Piperonyl- $\alpha$ -piperocolin *J. Thiernich* 2 1578.
- Piperonyl- $\alpha$ -piperocolin, Bild., Eig., Anal., Salze *J. Thiernich* 2 1581.
- Platin, Verb. gg. unterphosphor. Säure, Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Ru, Pd, Os. *L. Vanino* 2 2002.
- Poly-asparthensäuren, Bild., Eig., Constitut., Bezieh. zu Eiweisskörpern *H. Schiff* 3 2449.
- Polymethacrylsäure, Darst., Eig., Anal., Constitut., Mol.-Gew., Bestimm. d. Leitfähigkeit d. Säure u. d. Na-, K-, Li-Salze, Titrant., Salze *J. A. Mjörn* 2 1227.
- Pottasche-Sulfit, Darst. *E. Bamberger* 1 372.
- Präcipitat, Schmelzbarer u. un-schmelzbarer, Formel *K. A. Hofmann, E. C. Marburg* 2 2019.
- Prehnitolearbonsäure s. *v-Durole-carbonsäure*.
- Prehnitylsäure, Nichtbild. bei d. Oxydat. d. Aceto-mesitylens *V. Meyer, W. Molz* 2 1272.
- Presssaft, Ursachen d. Wirk. von — *R. Neumeister* 3 2964; s. a. Hefepresssaft u. Gähr., alkohol., ohne Hefezellen.
- Propan, Verb. gg.  $\text{KMnO}_4$ -lsg. *V. Meyer, E. Saam* 2 1939.
- Propionaldehyd, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Propion-diäthylacetal, Darst. *E. Fischer, G. Giebe* 3 3054.
- Propionsäure, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococci *O. Emmerling* 2 1865.
- Propionsäure-äthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- o*-Propionylamino-benzyl-disulfid, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1146.
- Propionyl-hexamethylenamin, Bild., Eig., Anal., Spalt., Ueberf. in Acetyl-hexamethylenamin *W. Scharvin* 3 2865.
- Propionyl-mesitylen, Einw. von Acetylchlorid +  $\text{AlCl}_3$  *H. Weil* 2 1286.
- i*-Propyl-3-äthoxy-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *J. N. Lehnkuhl* 1 894.
- Propylalkohole, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Geschwindigkeit d. Esterificat. *N. Menschutkin* 3 2783.
- Propylamin, Umsatz.-Geschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2778.
- i*-Propylamin, Bild. aus symm. Dioxycetonoxim, Chlorhydrat, Anal. d. Pt-salzes *O. Piloty, O. Ruff* 2 1664, 2061; Umsatz.-Geschw. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2778.
- Propyl-benzol, Einw. von conc. H<sub>2</sub> bei hoher Temp. *W. Markownikoff, Tschitschibabin* 2 1220.
- i*-Propyl-benzol (Cumol), Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- i*-Propyl-bernsteinsäure (Pimelinsäure), Bild. aus *i*-Thujaketon-

- säure, Anal., Ag-salz u. Anal. dess. *O. Wallach* 1 427.
- Propyl-betaIn(Tripropyl-glykocoll) Bild., Eig., Salze u. Anal. ders. *R. Stoermer, F. Pratt* 2 1512.
- i*-Propyl-3-*i*-carboacetyl, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Propyl-3-chlor-1-*i*-chinolin *J. N. Lehmkuhl* 1 892.
- i*-Propyl-3-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Pt-salz u. Anal. dess. *J. N. Lehmkuhl* 1 893.
- i*-Propyl-3-chlor-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Propyl-3-*i*-chinolin u. in Methoxy-, Acetoxy-, Phenoxy-1-*i*-Propyl-3-*i*-chinolin *J. N. Lehmkuhl* 1 893.
- N*-Propyl-dibrom-3-oxindol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2816.
- N*-Propyl-dichlor-3-oxindol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2816.
- N*-Propyl-dioxindol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2817.
- i*-Propylen-azo-*p*-brombenzol, Bild., Eig., Anal., Einw. von Br *P. C. Freer* 1 737.
- $\alpha$ -*i*-Propylen- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-Itaconsäure, Darst., Eig. *H. Stobbe* 1 97.
- i*-Propylen-4-*p*-tolyl-1-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1021.
- i*-Propyl-hydromucosäure s.  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure.
- $\beta$ -*i*-Propyl-hydroxylamin, Bild., Eig., Anal. d. Chlorhydrates, Ueberf. in *i*-Propyl-oxy-harnstoff, Einw. von HCl, trockene Destillat. d. Chlorhydrates *C. Kjellin* 2 1891, 1895.
- $\beta$ -*n*-Propyl-hydroxylamin, Bild., Eig., Chlorhydrat, Ueberf. in Allyl-*n*-propyl-oxy-thioharnstoff *C. Kjellin* 2 1892.
- i*-Propyliden-acetessigsäure-äthylester, Darst., Eig., Anal., Berichts d. D. chem. Gesellschaft. Jahr.: XXX.
- Verh. gg. Säuren u. Alkalien, Ueberf. in Dimethylacrylsäure, Einw. von Phenylhydrazin *H. Pauly* 1 481.
- i*-Propyliden-bismethylphenylpyrazolon, Bild. aus *i*-Propyliden-acetessigester u. Phenylhydrazin. Eig., Anal., Ueberf. in *i*-Propyliden-methylphenylpyrazolon *H. Pauly* 1 484.
- i*-Propyliden-methylphenylpyrazolon, Bild. aus *i*-Propyliden-acetessigsäureäthylester u. aus *i*-Propyliden-bismethylphenylpyrazolon, Eig. Anal. *H. Pauly* 1 481.
- N*-Propyl-indol, Bild., Eig., Anal., Pikrat *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2816.
- N*-*i*-Propyl-indol, Bild., Eig., Anal., Pikrat *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2818.
- N*-Propyl-indolcarbonsäure-2, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *N*-Propyl-indol *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2815.
- N*-*i*-Propyl-indolcarbonsäure-2, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2818.
- N*-Propyl-*ps*-isatin, Bild., Eig., Anal., Oxim *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2816.
- N*-Propyl-*ps*-isatinsäure, Bild., Eig., Anal. d. Ba-salzes *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2816.
- i*-Propyl-3-methoxy-1-*i*-chinolin, Bild., Eig., Anal. *J. N. Lehmkuhl* 1 893.
- Propyl-*p*-Nitrobenzyl-Amin Darst., Eig., Anal. von Salzen *C. Paal, H. Sprenger* 1 65.
- i*-Propyl-*m*-nitro-*i*-benzaloxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -*i*-Propyl-hydroxylamin *C. Kjellin* 2 1891.
- n*-Propyl-*m*-nitro-*i*-benzaloxim, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in  $\beta$ -*n*-Propyl-hydroxylamin *C. Kjellin* 2 1892.
- N*-Propyl-oxindol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2817.

- i*-Propyl-oxy-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *C. Kjellin* 2 1892.
- i*-Propyl-3-phenoxy-1-*i*-chinolin. Bild., Eig., Anal. *J. N. Lehmkühl* 1 894.
- $\mu$ -Propyl-phenpenthiazol, Bild., Eig., Pikrat u. Anal. dess. *H. Kippenberg* 1 1147.
- n*-Propyl-5-phenyl-1-chlor-3-triazol-1,2,4. Darst., Eig., Anal., Reduct. *A. Cleve* 3 2433.
- $\alpha$ -*i*-Propyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -dinitro-(2,4)phenyl-hydrazin (Dinitrohydrazo-*i*-propyl-benzol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2819.
- $\alpha$ -Propyl-phenyl-hydrazin, Darst., Eig., Anal., Chlorhydrat, Condensat. mit Brenztraubensäure *A. Michaelis, G. Robisch* 3 2815.
- $\alpha$ -*i*-Propyl-phenyl-hydrazin, Darst., Eig., Einw. von Pikrylchlorid u. Dinitro-1,3-chlor-4-benzol *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2818.
- p*-*i*-Propylphenyl-oxy-pyrimidincarbonsäure, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2009.
- p*-*i*-Propylphenyl-oxy-pyrimidylessigsäure-Aethylester, Bild., Eig., Anal. *Ph. Flatow* 2 2008.
- p*-*i*-Propylphenyl-tetrazol, Bild., Eig., Anal., NH<sub>4</sub>- u. Ba-Salz, Methyläther *J. Colman* 2 2010.
- n*-Propyl-5-phenyl-1-triazol-1,2,4. Bild., Eig., Anal., Salze *A. Cleve* 3 2434.
- $\alpha$ -*i*-Propyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitro-(2,4,6)phenyl-hydrazin (Trinitrohydrazo-*i*-propyl-benzol) Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, R. Ilmer* 3 2818.
- $\beta$ -Propyl-piperidin, Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., physiolog. Wirk., Spalt. in seine act. Componenten *J. D. Granger* 1 1060.
- d*- $\beta$ -Propyl-piperidin, Darst., Eig., saures *l*-weins. Salz u. Anal. dess., Chlorhydrat *J. D. Granger* 1 1064.
- l*- $\beta$ -Propyl-piperidin, Darst., Eig., *d*-weins. Salz, Eig. u. Anal. dess., Chlorhydrat *J. D. Granger* 1 1062.
- Propyl-pyrotartrimid, Bild., Eig., Anal. *M. Kling* 3 3040.
- i*-Propyl-theobromin, Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, H. Leins* 3 2585.
- n*-Propyl-theobromin, Bild., Eig., Anal. *H. Brunner, H. Leins* 3 2585.
- Protamine, Definit. — *A. Wróblewski* 3 3049.
- Proteinstoffe, Vork. in Diastasepräparaten, Spalt. dch. Salzsäure *A. Wróblewski* 2 2292; Classificat., Definit. ders. 3 3045, 3052 Anm.
- Protocatechualdehyd, Condensat. mit *m*-Oxyketocumaran *J. Bruell, P. Friedländer* 1 299.
- Protocatechusäure, Condensat. mit Pyrogallol u. Resorcin *E. Noetting, Alfr. Meyer* 3 2591.
- Protocolle der Sitzungen vom: 11. Januar 1 1, 25. Januar 1 141, 8. Februar 1 279, 22. Februar 1 337, 8. März 1 461, 12. April 1 789, 26. April 1 907, 10. Mai 1 1075, 24. Mai 2 1167, 14. Juni 2 1349, 28. Juni 2 1545, 12. Juli 2 1727, 26. Juli 2 1813, 11. October 2 2157, 25. October 3 2383, 8. November 3 2561, 22. November 3 2739, 13. December 3 2953.
- Protocoll der Generalversammlung 3 3181.
- Protocolle der Vorstandssitzungen, Auszüge aus — vom: 19. Januar 1 143, 2. März 1 463, 17. Mai 2 1169, 6. October 2 2177, 1. November 3 2742, 1. December 3 2955.
- Protopetroleum, Definit. *C. Engler* 2 2360.
- Prozan, Derivate d. — *J. Thiele, W. Osborne* 3 2867.
- Psoromsäure, Vork., Ident. mit Schunk's Parollsäure *O. Hesse* 1 363.
- i*-Pulegol, Darst. aus Citronellal u.

- i*-Pulegon, Formel, Constanten, Ueberf. in *i*-Pulegon, Oxydat. zu  $\beta$ -Methyladipinsäure, Oxim, Semicarbazon, Vorh. gg. Na-bisulfit; Reduktionsverss., Unterscheid. von Pulegol *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 22.
- Pulegon, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 957; Ueberf. in  $\beta$ -Methyl-ketohexamethylen *N. Zelinsky* 2 1532.
- i*-Pulegon, Darst. aus *i*-Pulegol, Formel, Eig., Constanten, Zerfall in Methyl-1-cyclohexanon-5 u. Aceton, Oxim, Semicarbazon, Verh. gg. Na-bisulfit, Reduktionsverss., Umwandel. in Pulegon *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 22.
- Pulegon-Oxim, Eig., Unterscheid. von *i*-Pulegonoxim *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 26.
- i*-Pulegon-Oxime, 2 isomere —, FF., Anal. *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 26, 29.
- i*-Pulegon-Semicarbazon *F. Tiemann, R. Schmidt* 1 22.
- Pulvinsäure, Bild. aus Rhizocarpsäure *O. Hesse* 1 363.
- Pumpe s. Wasserstrahlluftpumpe.
- Purin, Constitut., Nomenclatur d. Purinderivate *E. Fischer* 1 557.
- Pyrazinbasen, Isolir. aus käuf. Amylalkohol *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 227.
- Pyren, Bild. aus Thebenol, Eig., Anal. d. Pikrats *M. Freund, H. Michaels* 2 1370, 1383.
- Pyridin, Einw. von  $S_2Cl_2$  *A. Edinger* 3 2420.
- Pyridinbasen, Isolir. aus käuf. Amylalkohol *E. Bamberger, A. Einhorn* 1 227.
- Pyrimidone, Bild. aus Amidinen u. Dicarboxyglutaconsäure-äthylester *S. Ruhemann* 1 821.
- Pyrogallol, Condensat. mit Protocatechusäure u.  $\beta$ -Oxynaphtoësäure *E. Noeltling, Alfr. Meyer* 3 2591.
- Pyroguajacin, Constitut. *J. Herzig, F. Schiff* 1 379.
- Pyrotraubensäure s. Brenztraubensäure.
- Pyroweinsäure s. Brenzweinsäure.
- Pyroxolon, Definit. *S. Ruhemann* 1 1085.
- Pyroxoloncarbonsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Spalt. dch. KOH *S. Ruhemann* 1 1085; 2 2031.
- Pyroxoloncarbonsäure von Ruhemann, Auffass. als Isoxazolonderivat *L. Claisen, Haase* 2 1483; s. auch *S. Ruhemann* 2 2031.

## Q.

- Quantitative Analyse mit Hilfe d. Telephons *H. Erdmann* 1 1175.
- Quecksilber, Quantitat. Bestimm. mittels unterphosphor. Säure +  $H_2O_2$ , Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rh *L. Vanino, F. Treubert* 2 1999; *L. Vanino* 2 2001; quantitat. Bestimm. mittels phosphorig. Säure +  $H_2O_2$  od. verd.  $HNO_3$  *L. Vanino, F. Treubert* 3 2808.
- Quecksilberamidochlorid, Verh. gg.  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1916.
- Quecksilberamidochlorür, Verh. gg.  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1916.
- Quecksilberchlorid, Hydrolyse *H. Ley* 2 2194.
- Quecksilberdiazamidobenzol, Bild. *A. Hantzsch, F. M. Perkin* 2 1414.
- Quecksilberdiphenyl, Einw. von Phenyljodidchlorid *C. Willgerodt* 1 56; Einw. von NO,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  *E. Bamberger* 1 507.
- Quecksilber-hydrazinverbindungen, Darst., Eig., Anal. *K. A. Hofmann, E. C. Marburg* 2 2019.
- Quecksilberoxyd, Einw. von  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1914.
- Quecksilberoxydul, Einw. von  $As_2O_3$  *C. Reichard* 2 1914.
- Quecksilberphenylnitrat, Bild. aus  $Hg(C_6H_5)_2$  u.  $NO_2$  bez.  $N_2O_3$ , Ueberf. in d. Chlorid u. Oxyd, 220\*

- Anal. ders., Eig. *E. Bamberger* 1 510.  
 Quecksilberphenyloxyd, Bild., Eig., Anal. *E. Bamberger* 1 510.
- R.**
- Racomie u. Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten *A. Ladenburg* 1 485.  
 Ramalsäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 364.  
 Reductionen, Entw. von O bei — *K. Frenzel, S. Fritz, V. Meyer* 3 2515.  
 Resodiacetophenon, Darst. unter Verwend. von sublimirt.  $\text{FeCl}_3$  *M. Nencki* 2 1767.  
 Resorcin, Bild. aus *m*-Phenylendiamin u. Dimethyl-*m*-phenylendiamin dehyd. Erhitzen mit HCl *J. Meyer* 3 2569; Condensat. mit Protocatechusäure u.  $\beta$ -Oxynaphtoöcsäure *E. Noebling, Alfr. Meyer* 3 2593; Einw. von  $\text{SeOCl}_2$  *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2825; Einw. von  $\text{TeCl}_4$  *E. Rust* 3 2832.  
 Réniol vgl. *d*-Citronellol.  
 Rhamnit, Einw. von Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.  
 Rhamnohexonsäure, Verh. gg. Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.  
 Rhamnohexonsäure-lacton, Verh. gg. Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.  
 Rhamnonsäure-lacton, Einw. von Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2512.  
 Rhamnose, Ueberf. in Methylfurfurol u. quantit. Bestimm. als Methylfurfurol-phloroglucid *E. Votoček* 2 1195.  
 Rhizocarpinsäure, Vork., Constitut., Bild. aus Rhizocarpensäure, Eig. *O. Hesse* 1 363.  
 Rhizocarpensäure, Vork., Constitut., Spalt. *O. Hesse* 1 362.  
 Rhodinol s. u. *l*-Citronellol.  
 Rhodium, Verh. gg. unterphosphor. Säure, Trenn. von As, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Hg, Ru, Pd, Os *L. Vanino* 2 2002.  
 Ricidin, Vork., Eig., Anal. *E. Schulze* 2 2197.  
 Ricinus communis, Vork. von Ricidin in (etiolirten) Keimpflanzen von — *E. Schulze* 2 2197.  
 Ringe, Existenz condensirt. — mit Paraverkettung *A. Ladenburg* 2 1586; *F. Feist* 2 1982; *A. Ladenburg, W. Herz* 3 3043.  
 Rohrzucker s. Zucker.  
 Rosindon, Einw. von  $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$  (Ueberf. in Chlor-naphtophenazoniumchlorid) *O. Fischer, E. Hepp* 2 1827; Bild. aus Phenylnaphtophenazoniumsalzen, Eig. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 3 2627.  
 Rosindulin, Constitut. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 2 1568; Bild. aus Phenylnaphtophenazoniumsalzen, Eig. *des.* 3 2627.  
*i*-Rosindulin, Analoge Constitut. mit d. Meljolviolet *O. Fischer, E. Hepp* 1 399; Ueberf. in Naphtophenosafranin, Constitut. *F. Kehrmann, W. Schaposchnikoff* 2 1566.  
*i*-Rosindulin No. IV, Salze d. — s. Amino-3-Phenyl-*i*-naphtophenazoniumsalze.  
*i*-Rosindulin No. V, Salze d. — s. Amino-2-phenylnaphtophenazoniumsalze.  
 Rosinduline, Ortsbezeichn. im Kern d. — *F. Kehrmann, O. Feder* 3 2637.  
*i*-Rosinduline, Ortsbezeichn. im Kern d. — *F. Kehrmann, W. Helwig* 3 2632.  
 Rubidiumsulfat, Quantitat. Bestimm. neben  $\text{K}_2\text{SO}_4$  aus d. elektr. Leitfähigk. d. wss. Lsgg. *H. Erdmann* 2 1180.  
 Russium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.  
 Ruthenium, Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rh dehyd. unterphosphor. Säure +  $\text{H}_2\text{O}_2$  *L. Vanino* 2 2001.

## S.

- S = Symbol f. Löslichkeit *W. Meyerhoff* 2 1807.
- Saccharin ( $C_6H_{10}O_5$ ), Verh. gg. Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2513.
- Saccharin s. Benzoesäuresulfimid.
- Säureamide, Ueberf. in alkyl. Carbinaminsäureester *E. Jeffreys* 1 899; Constitut. *W. Eschweiler* 1 998; Einw. von Anilin *C. A. Bischoff* 2 2320; Einw. auf aromat. *o*-Diamine u. *o*-Aminophenol *St. v. Niementowski* 3 3062.
- Säureanhydride, Einw. auf Säuren u. deren Salze *R. Fittig* 2 2145.
- Säureanilide, Untersuch. über d. Leichtigk. d. Bild. von — *C. A. Bischoff* 3 2315.
- Säureanilide, Aromatische, alkylirte, Einw. von  $N_2O_3$  *J. Pinnow, E. Koch* 3 2857 Anm.
- Säureester s. Ester.
- Säure-methylanilide, Untersuch. über d. Leichtigk. d. Bild. *C. A. Bischoff* 3 3177.
- Säuren, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Ueberf. in Anilide *C. A. Bischoff* 2 2321.
- Säure-*o*-toluide, Untersuch. über d. Leichtigk. d. Bild. *C. A. Bischoff* 3 2467.
- Säure-*p*-toluide, Untersuch. über d. Leichtigk. d. Bild. *C. A. Bischoff* 3 2475.
- Säure-*m*-xylide, Untersuch. über d. Leichtigk. d. Bild. *C. A. Bischoff* 2 2477.
- Safranine, Constitut. *O. Fischer, E. Hepp* 1 396.
- Safraninon (*symm.* Aminobenzolindon), Bild. aus Phenosafraninchlorhydrat, Verh., Eig., Anal., Acetyl- u. Salicylaldehyd-Verb. *O. Fischer, E. Hepp* 1 399.
- Safranol, Constitut., Aether, Chlorhydrat, Acetylverb., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 1 397, 401.
- Safranol-äthyläther, Bild., Eig., Anal. *O. Fischer, E. Hepp* 1 401.
- Safrol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 956.
- i*-Safrol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 956.
- Salicylaldehyd, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945; Ueberf. in *α*-Aceto-cumaron, Einw. von *γ*-Brom-acetessigsäureäthylester u. Chloraldehyd *R. Stoermer* 2 1711; Ueberf. in d. Farbstoff  $C_{14}H_{12}O_3$  (von Bourquin) mittels sublimirt.  $FeCl_3$  *M. Nencki, E. Stoeber* 2 1772; Verh. gg. verd. alkoh. Salzsäure *E. Fischer, G. Giebe* 3 3059.
- Salicylaldehyd-Aethylenthionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, P. Graents* 1 1012.
- Salicylaldehyd-methylisoxazon (Methyl-*o*-oxybenzylidenisoxazon, Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1340.
- Salicylaldehyd-Phenylhydr-azon, Eig., Anal. *E. Fischer* 2 1243.
- Salicylaldehyd-Semioxamazon, Bild., Eig., Anal. *W. Kerp, K. Unger* 1 590.
- Salicylaldehyd-Tri-methylen-thionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, P. Graents* 1 1014.
- Salicylsäure, Ausbleiben d.  $FeCl_3$ -Rk. in Ggw. von Benzolsulfinsäure *A. Hantzsch, M. Singer* 1 318.
- Salicylsäure-anilid, Einw. von Dimethylanilin u.  $POCl_3$  *E. Noeltig* 3 2589.
- Salicylsäure-ester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 958.
- Saligenin s. *o*-Oxy-benzylalkohol.
- Salpetersäure, Bild. bei Einwirk. d. elektr. Funken od. Lichtbogen auf feuchten *N F. v. Lepel* 1 1027.
- Salze, Löslichk. in Wasser von  $18^\circ F$ . *Mylius, R. Funk* 2 1716.
- Salzsäure, Einw. d. dunklen elektr.

- Entlad. auf ein Gemisch von — u. CO *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 138; Darst. dch. Einw. eines Gemisches von Cl u. H<sub>2</sub>O-Dampf auf glühende Kohle *A. Naumann, F. Mudford* 1 347.
- Samarium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Sauerstoff, Darst. aus Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. Salpetersäure *H. N. Morse* 1 49; Atomrefract. *I. Traube* 1 42; Atomrefract. u. Dispers. d. — in Aethern *J. W. Brühl* 1 164; »Activir.« d. — u. Superoxydbild. *C. Engler, W. Wild* 2 1669; *W. P. Jorissen* 2 1951; Entw. von — bei Reductionen *K. Frenzel, S. Frits, V. Meyer* 3 2515.
- Scandium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 11.
- Schiefertheer, Prodd. d. Destillat. von —, Entsteh. *F. Heusler* 3 2744.
- Schiefertheeröle, Zus. d. schottischen —, Vergl. mit d. Druckdestillaten d. Fette, quantitat. Zus. d. um 110° ad. Antheile *F. Heusler* 3 2743, 2752.
- Schimmelpilze, Vork. in gegohrenem Gras *O. Emmerling* 2 1870.
- Schimmelpilzgährung, Eintritt alkohol. Gähr. dch. *Macor racemosus* *O. Emmerling* 1 454.
- Schlempekohlen, Seltene Aschenbestandtheile aus Zuckerfabriks— *E. O. v. Lippmann* 3 3037.
- Schlösing'scher Apparat z. Argonbestimm., Modific. von *J. Zaleski* 1 967.
- Schmelzpunkte von Gemischen von *m*-Chlor-nitro-benzol + *p*-Dibrombenzol u. von *p*-Chlor-nitro-benzol + *p*-Dibrombenzol *B. Pawlewski* 3 2806.
- Schwefel, Einw. auf ungesätt. organ. Verbb. *E. Baumann, E. Fromm* 1 110; Bestimm. in organ. Verbb. *M. Dennstedt* 2 1590.
- Schwefelchlorür, Gesetzmässigk. d. Einw. von — auf N-halt. Basen *A. Edinger* 3 2419.
- Schwefelkohlenstoff, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Schwefelsäure, besondere Eig. d. 73-procent. — *A. Bistrzycki, J. Flatau* 1 123.
- Schwefelstickstoff, Verh. gg. Cl, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. Acetylchlorid *W. Muthmann, E. Seitter* 1 627.
- Schwefelstickstoff-tetrachlorid, Darst., Eig. *W. Muthmann, E. Seitter* 1 627.
- Schwefelverbindungen im schottischen Schiefertheeröl *F. Heusler* 3 2751.
- Schwefelwasserstoff, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von — und CO *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 137.
- Schwingungen, Elektr., Anwend. zur Best. d. Constitut. organ. Verbb. *P. Drude* 1 940.
- Sedanolid, Isolir. aus Sellerieöl, Eig., Anal., Darst. aus Sedanolsäure *G. Ciamician, P. Silber* 1 496, 499; Anlager. von HCN *dies.* 2 1432.
- Sedanolsäure (*o*-Oxyamyl- $\Delta^2$ -tetrahydrobenzoësäure), Isolir. aus Sellerieöl, Eig., Anal., Ag-salz *G. Ciamician, P. Silber* 1 496; Constitut., Reduct. mit Na + A., Oxydat. mit KMnO<sub>4</sub> *dies.* 2 1422, 1427.
- Sedanonsäure (*o*-Valeryl- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoësäure), Isolir. a. Sellerieöl, Eig., Anal., Ag-salz und Anal. dess., Einw. von Phenylhydrazin, Oxim u. Anal. dess. *G. Ciamician, P. Silber* 1 496; Constit., Reduct. mit Na + A. bez. Na-amalgam, Oxydat. mit KMnO<sub>4</sub> *dies.* 2 1419, 1424.
- Sedanonsäure-anhydrid, Bild., Eig., Constitut. *G. Ciamician, P. Silber* 2 1423.
- Sedanonsäure-Oxim, Darst., Eig., Anal., Umlager. in  $\beta$ -Tetrahydro-

- phtal-*n*-butylaminsäure *G. Ciamician, P. Silber* 1 501.
- Seitenketten, Einfl. d. — auf d. Verthoil. d. Umsetz.-geschw. im Benzolring *N. Menschutkin* 3 2966.
- Selen, Ueberf. in Seleno-Arsenate, Einw. auf  $\text{NaSH}$  *C. Messinger* 1 797, 805; DD. bei versch. Tempp. *E. Szarvasy* 2 1246; Bestimm. in organ. Se-verb. *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2827 Anm.
- Seleno-Arsenate, Darst., Eig., Anal., Krystallwassergehalt, Löslichk. *C. Messinger* 1 797.
- Seleno- $\alpha$ -naphtol, Bild., Eig., Anal. d. Methyl- u. Aethyl-Aethers *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2823.
- Seleno- $\beta$ -naphtol, Bild., Eig., Anal., Methyl- u. Aethyl-Aether *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2823, 2825.
- Seleno-phenol, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2824.
- Selontetrachlorid, Einw. auf Ketone *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2825.
- Selenylechlorid, Einw. auf Naphtoläther, Phenole u. Ketone *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2823.
- Selenyl-rosorcin, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, F. Kunckell* 3 2825.
- Sellerieöl, Hoehsiedende u. riechende Bestandtheile im — *G. Ciamician, P. Silber* 1 492; 2 1419.
- Semicarbazid, Einw. auf Allozan u. Dimethylallozan *O. Bromberg* 1 131.
- Semicarbazone cyklischer Ketone, Bild., Eig., Anal. *N. Zelinsky* 2 1541.
- Semioxamazid, Darst., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Harnstoff, Verb. beim Erhitzen, Einw. auf Aldehyde u. Ketone *W. Kerp, K. Unger* 1 586.
- Semioxamazidharnstoff, Bild., Eig., Anal., Verb. beim Erhitzen *W. Kerp, K. Unger* 1 588.
- Silber, Trenn. von Cu, As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rb dch. unterphosphor. Säure +  $\text{H}_2\text{O}_2$  *L. Vanino* 2 2001.
- Silbercarbonat, Einw. auf Halogenbornsteinsäuren *P. Walden* 3 3147.
- Silbernitrat, Zeitlicher Verlauf d. Reduct. dch. H *V. Meyer, E. Saam* 2 1939.
- Silberorthoarsenit, Bild., Eig., Anal. *C. Reichard* 2 1914.
- Silberoxyd, Einw. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  *C. Reichard* 2 1914; Zeitlicher Verlauf d. Reduct. dch. H *V. Meyer, E. Saam* 2 1940; Verb. beim Erhitzen im Luft-, H-, CO- u.  $\text{CO}_2$ -Strom *K. Frenzel, S. Fritz, V. Meyer* 3 2517.
- Silbersalze organ. Basen, Abnorme Umsetz. d. — *L. Claisen* 2 1484.
- Sinalbin, Vork., Eig., Constitut., Spalt. dch. Myrosin, Einw. von  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{HgSO}_4$ , Unterscheid. von Sinapinrhodanid *J. Gadamer* 2 2327, 2329.
- Sinapin, Vork., Eig., Constitut., Salze *J. Gadamer* 2 2328.
- Sinapinrhodanid, Eig., Unterscheid. von Sinalbin, Constitut. *J. Gadamer* 2 2329.
- Sinapinsäure, Eig., Constit., Aethyl-ester, Acetylverb., Reduct. mit HJ, Nachweis von 2  $\text{COCH}_3$ -Gruppen, Uebf. in Methylsinapinsäuremethyl-ester, Oxydat. zu Dioxy-2,6-chinon-dimethyläther, Bezieh. zum Syringin *J. Gadamer* 2 2330.
- Sinapis nigra*, Isolir. von Ca-Mg-Inositphosphat aus d. Samen von — *E. Winterstein* 2 2299.
- Sinigrin, Constitut., Eig., Spalt. dch. Myrosin, Ag-nitrat,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Phenylhydrazin *J. Gadamer* 2 2322.
- Sordidasäure, Vork., Eig., Anal. *O. Hesse* 1 364.
- Sparteïn, Oxydat. *F. Ahrens* 1 198.
- Stärke, Einw. d. *Bacillus mycoides* *O. Emmerling* 2 1870; Einw. von Alkali *A. Wróblewski* 2 2108; von Na-superoxyd *W. Syniewski* 3 2415.
- Stärke, Lösliche —, Darst., Eig.,

- Unterscheid. von Amylodextrin *A. Wróblewski* 2 2108; Darst. mittels Na-Superoxyd, Eig., Anal., spec. Dreh. *W. Syniewski* 3 2415.
- Steinkohlentheer-Destillate, Selbstpolymerisat. d. — *C. Engler* 2 2362.
- Steinsalz, Natürliches blaues —, Vergl. mit künstl. gefärbtem — *F. Giesel* 1 157; *F. Kreutz* 1 403.
- Stibino-anisol s. Trianisylstibin.
- Stibino-phenetol s. Triphenylstibin.
- Stickstoff, Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf feuchten — *S. Losanitsch*, *M. Jovitschitsch* 1 138; Molekularrefract. des — in Hydrazinen, Hydroxylaminen u. Diazoessigester *J. W. Brühl* 1 710; Oxydat. deh. elektr. Funken u. Lichtbogen *F. v. Lepel* 1 1027.
- Stickstoffbestimmung, App. zur — bei organ. Elementaranalysen *O. Bleier* 3 3124.
- Stickstoffoxyde, Einw. auf Hg-diphenyl u. Nitrosobenzol *E. Bamberger* 1 506; Bild. bei Einwirk. d. elektr. Funken u. Lichtbogens auf feuchten N *F. v. Lepel* 1 1027.
- Stickstoffverbrennung in Explosionscapillaren *O. Bleier* 1 701, 2 1269.
- Stilben, Bild. eines stereomeren — aus  $\beta$ -Stilbendibromid *R. Otto*, *F. Stoffel* 2 1799.
- $\beta$ -(*i*-)Stilbendibromid, Uebf. in ein stereom. Stilben *R. Otto*, *F. Stoffel* 2 1799.
- Streptococcen, Zers. von Fibrin deh. — *O. Emmerling* 2 1863.
- Strontium, Vork. in Zuckerrüben, physiolog. Wirk. *E. O. v. Lippmann* 3 3038.
- Strontiumchlorat, Löslichk. in W. von 18°, spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg. *F. Mylius*, *R. Funk* 2 1718.
- Structurisomerie anorgan. Verbb. *A. Sabanejeff* 1 285.
- Suberon, Uebf. in Oxy-cycloheptan-carbonsäureamid *E. Buchner* 2 1949.
- Suberyl-glykolsäure s. Oxy-cycloheptan-carbonsäure.
- Suberyljodid, Einw. von conc. H<sub>2</sub>O bei 250°, Ueberf. in Hexahydro-toluol *W. Markownikoff* 2 1216.
- Succinylobernsteinsäure-diäthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 956.
- Succinyl-superoxyd, Verb. geg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl *L. Vanino* 2 2005.
- Süsstoff aus Di-phenyl-aminophendihydrotriazin, Bild., Eig., Anal. *E. Noelling*, *F. Wegelin* 3 2598.
- Sulfaminsäure s. Aminosulfonsäure.
- Sulfanilsäure-diazosulfonate, Darst., Eig., Anal. d. Anti-K-salzes *A. Hantzsch*, *M. Schmiedel* 1 79.
- Sulfanilsäure-hydrazosulfonsäure, Bild. d. K-salzes aus phenylhydrazindisulfons. K, Verb. *E. Bamberger*, *A. Meyenberg* 1 375 Anm., 377.
- o*-Sulfobenzoësäure, Bild. aus Phenoxäthyl-*o*-aminosulfobenzoësäure *H. Eckenroth*, *G. Koerppen* 2 1268.
- p*-Sulfobenzol-azo-oxynaphthochinon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrman*, *M. Goldenberg* 2 2129.
- $\alpha$ -Sulfo-*n*-capronsäure, Darst., Eig., Anal., Salze *B. von Bittó* 2 1642.
- Sulfurylchlorid, Phys. Constanten *B. Pawlewski* 1 765.
- Superoxydbildung u. Activir. d. O *C. Engler*, *W. Wild* 2 1669; *W. P. Jorissen* 2 1951.
- Superoxyde, Bild. bei d. Oxydat. d. Aldehyde zu Säuren mittels O, Jodometr. Bestimm. d. Superoxydsauerstoffes *C. Engler*, *W. Wild* 2 1678.
- Superoxyde, Anorgan. —, Verh. beim Erhitzen im Luft-, H-, CO- u. CO<sub>2</sub>-Strom *K. Frenzel*, *S. Fritze*, *V. Meyer* 3 2515.

- Synthesen mittels d. dunklen elektr. Entlad. *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* I 135.
- Syringasäure s. Dimethyl-1,3-gallussäure.
- Syringin, Bezieh. zur Sinapinsäure *J. Gadamer* 2 2334.
- T.**
- Tanacetol, Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* I 443.
- Tanacetketon (Keton  $C_9H_{16}O$ , Thujaketon, Methyl-Heptylen-Keton, Methyl-2-methen-3-heptanon-6), Bild. aus Tanacetketonsäuren, Semicarbazon, Condens. mit Benzaldehyd, Reduct. *O. Wallach* I 425; Constitut., Oxydat. zu  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon u. dem Ketonylglycol  $C_9H_{18}O_3$  *F. Tiemann, F. Semmler* I 440.
- $\alpha$ -Tanacetketonsäure ( $\alpha$ -Thujaketonsäure), Addition von HCl, Oxydat. zu  $\alpha$ -Tanacetogendicarbon-säure, Umwandl. in d.  $\beta$ -Säure dch. Destillat. *O. Wallach* I 423; Darst. aus Tanacetol, Eig., Uebf. in Tanacetketoximsäure u. Tanacetogendicarbon-säure *F. Tiemann, F. Semmler* I 431; Constitut. *dis.* I 437.
- $\beta$ -Tanacetketonsäure ( $\beta$ -Thujaketonsäure, Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure), Addition von HCl, Oxydat. zu  $\beta$ -Tanacetogendicarbon-säure *O. Wallach* I 424; Darst. aus d.  $\alpha$ -Säure, Eig., Uebf. in  $\beta$ -Tanacetketoximsäure, Oxydat. zu  $\omega$ -Dimethylävalinsäuremethylketon, Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* I 432.
- i*-Tanacetketonsäure, Bild. aus *i*-Thujon, Eig., Anal., Semicarbazon, Oximsäure, Oxydat. zu *i*-Propylbornsteinsäure *O. Wallach* I 426.
- Tanacetketonsäuren, Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* I 436.
- $\alpha$ -Tanacetogendicarbon-säure, Constitut., Uebf. in Tanacetphoron. *F. Tiemann, F. Semmler* I 437.
- $\beta$ -Tanacetogendicarbon-säure (Säure  $C_9H_{14}O_4$ , Methoäthyl-3-hexen-2-disäure), Bild. bei d. Oxydat. von  $\beta$ -Tanacetketonsäure, Eig., Anal., Verh., Ag-salz *O. Wallach* I 424; Bild. aus  $\beta$ -Tanacetketonsäure, Eig., Anal., Oxydat. zu  $\omega$ -Dimethylävalinsäure, Constitut., Ueberf. in Tanacetphoron *F. Tiemann, F. Semmler* I 432.
- Tanacetogendioxyd, Bild., Eig., Anal., Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* I 441.
- Tanacetol (Thujon), Verh. bei d. Oxydat. *O. Wallach* I 423; Vork., Verh., Constitut. *F. Tiemann, F. Semmler* I 429, 436.
- i*-Tanacetol (*i*-Thujon), Oxydat. zu *i*-Thujaketonsäure, Reduct. zu Thujamenthon, Constitut. *O. Wallach* I 426.
- Tanacetoxim, Verh., *F. Tiemann, F. Semmler* I 430.
- $\alpha$ -Tanacetoxim-carbonsäure ( $\alpha$ -Thujaketoximsäure), Anlagerung von HCl u. HBr *O. Wallach* I 423.
- i*-Tanacetoxim-carbonsäure (*i*-Thujaketoximsäure), Bild., Eig. *O. Wallach* I 426.
- Tanacetphoron, Bild. aus  $\alpha$ - bez.  $\beta$ -Tanacetogendicarbon-säure, Eig., Oxydat. zu  $\omega$ -Dimethylävalinsäure *F. Tiemann, F. Semmler* I 439.
- Tannin, Opt. Verh., Nachweis, dass völlig reines — noch nicht dargestellt wurde *P. Walden* 3 3151.
- Tapeten, Arsenhaltige, Ursache d. Giftigkeit *B. Gosio* I 1024; *O. Emmerling* I 1026.
- Tautomere Vorbb., Verh. bei d. Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* I 941.
- Tautomerie bei d. 5 isomeren Diacetbornsteinsäureäthylestern, For-

- mulir. flüssiger u. fester tautomerer Verb. *L. Knorr* 3 2389.
- Tellurochlorid, Verb. mit Aether u. Phenol, Einw. auf Phenol, Resorcin, Anisol, Phenetol, Acetophenon, Methyl-anisyl-keton u. Methyl-*p*-tolyl-keton *E. Rust* 3 2828, 2832.
- Telluroacetophenon-chlorid, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2833.
- Telluroanisol-nitrat, Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2831.
- Telluroanisol-verb. (Hydroxyd, Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat), Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2829.
- Telluro-Methyl-*p*-Anisyl-Keton, Bild., Eig., Anal. d. Dichlorids *E. Rust* 3 2833.
- Tellurophenetol-verb. (Hydroxyd, Chlorid, Bromid, Nitrat), Bild., Eig., Anal. *E. Rust* 3 2831.
- Telluroresorcin-chlorid, Bild., Eig., Anal., Umwandl. in d. Hydroxyd, Eig. u. Anal. dess. *E. Rust* 3 2832.
- Temperatur, Einfluss d. — auf Verkett. (*A. Bischoff* 3 2774.
- Terbium, Litt über — *C. Winkler* 1 12.
- Terephtalsäure, Eig., Krystallwassergehalt d. Cu-Salzes *Th. Salzer* 2 1498; Bild. aus *p*-*tert*-Butylbenzoesäure, Anal., Ag-salz, Methyl-ester u. Anal. dess. *M. Bialobrzeski* 2 1776.
- Terpineol, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 957.
- symm.*-Tetraacetyl-Diamino-1,4-hydrochinon, Bild., Eig., Anal. *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2101.
- symm.*-Tetraacetyl-Diamino-resorcin, Bild., Eig. *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2102.
- symm.*-Tetraacetyl-Diamino-resorcin von Nietzki u. Schmidt ist wahrscheinl. eine Triacetylverb. *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2102.
- Tetraacetyl-*tert*-*i*-Butylglyceryl-amin, Bild., Eig., Anal. *O. Piloty, O. Ruff* 2 2066.
- Tetraäthyl-alloxantin, Bild., Eig., Anal. *K. Sembritzki* 2 1821.
- Tetraäthylammonium-hydroxyd, Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2901.
- Tetraäthyl-luteolin, Bild., Eig., Anal. *J. Herzig* 1 636.
- Tetraamino-1,2,4,5-benzol, Bild. aus Diamino-1,5-dinitro-2,4-benzol *R. Nietzki, A. Schedler* 2 1667.
- Tetraamino-1,2,4,6-benzol, Darst., Salze u. Anal. ders., Condensat. mit Benzil u. Diacetyl, Acetylverb. u. Anhydrobase aus ders., Oxydat. zu Diaminochinonimid bez. Diaminochinon *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 540.
- symm.*-Tetrabromäthan, Bild. aus *symm.*-CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, Eig. *H. Biltz* 2 1208.
- Tetrabrom-2,3,4,5-hexan, Bild. aus Hexadien-2,4, Eig., Anal. *M. Schramm* 1 638.
- Tetrabromphenolphthalein, Darstell. dch. Verseif. d. chinoid. Tetrabromphenolphthalein-äthyläthers, Aetherificir. in alkal. Lsg. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 177, 179.
- Tetrabromphenolphthalein-äthylester, Chinoider —, Darst., Eig. K-salz, Anal. Uebf. in d. Diäthylester *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 176.
- Tetrabromphenolphthalein-diäthyläther, Lactoider —, Darst., Eig., Anal. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 179.
- Tetrabromphenolphthalein-diäthylester, Chinoider —, Darst., Eig., Anal., Verseif. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 178.
- Tetrabromphenolphthalein-hydroxyläthyläther, Lactoider —, Darst., Eig. Anal., Acetylprod. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 178.
- Tetrabromphenolphthalin-äthylester, Darst., Eig., Diacetylprod., Oxydat. *R. Nietzki, E. Burckhardt* 1 176.

- Tetrabrom-tropinon, Constitut. d. Verb.  $C_8H_7Br_3N$  *R. Willstätter* 3 2696; Einw. von Ag-acetat *ders.* 3 2707.
- Tetrabrom-*p*-xylol, Bild. aus Dimethylecyclohexan *W. Markownikoff* 2 1219.
- symm.*-Tetrachloräthan, Bild. aus *symm.*- $CH_2Cl_2$ , *Eig. H. Biltz* 2 1207.
- Tetrachlor-chinolin, Bild. aus *o*-Toluochinolin u.  $SO_2$ , *Eig., Anal. A. Edinger* 3 2420.
- Tetrachlorkohlenstoff s. Kohlenstofftetrachlorid.
- Tetrachlorphtalsäure-benzylester (Neutraler u. saurer), Bild., *Eig., Anal., Constitut. Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 784.
- Tetrachlorphtalsäure-cetyloxyester, Bild., *Eig., Anal., Constitut. Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 786.
- Tetrachlorphtalsäure-ester, Darst., *Constitut. Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 780.
- Tetrachlorphtalsäure-*p*-nitrobenzylester, Bild., *Eig., Anal., Constitut. Rich. Meyer, A. Jugilewitsch* 1 785.
- Tetrahydrocarvon, Unterscheid. vom Reduct.-prod. d. Thujamenthons *O. Wallach* 1 428.
- Tetrahydrochinolin, Verh. gg.  $H_2O_2$  *E. Maass, R. Wolfenstein* 2 2189.
- Tetrahydro-*i*-chinolin, Uebf. in Aminomethyl-phenylacetaldehyd mit  $H_2O_2$ , Rückbild. aus dem Aminaldehyd *E. Maass, R. Wolfenstein* 2 2189.
- Tetrahydro-*i*-chinolinsulfosäure, Bild., *Eig., Anal. E. Maass, R. Wolfenstein* 2 2191.
- Tetrahydroharmin s. Dihydroharmin.
- $\Delta^2$ -Tetrahydroptal-*n*-butylaminsäure, Bild. aus Sedanonsäureoxim, *Eig., Anal., Spalt. G. Ciamician, P. Silber* 1 503.
- $\Delta^2$ -Tetrahydroptalsäure, Bild. aus  $\Delta^2$ -Tetrahydroptal-*n*-butylaminsäure bez. Sedanonsäureoxim, *Eig., Anal., Ag-salz u. Anal. dess., Uebf. in d. Anhydrid, Dibromid, fumaroid. Hexahydroptalsäure G. Ciamician, P. Silber* 1 504.
- Tetraiod-äthylon, Darst. aus Calciumcarbid bez. aus Dijodacetylen, *Eig., Anal., Mol.-Gew., Uebf. in Hexachlor- u. Hexabrom-äthan, kristallograph. u. physiolog. Untersuchung. H. Biltz* 2 1204.
- Tetramethyl-äthylendiamin, Bild. aus Thebainmethyljodid, Synthese aus Dimethylamin u. Äthylendibromid, *Eig., Anal. von Salzen M. Freund, H. Michaels* 2 1361, 1385.
- m,m*-Tetramethyldiamino-azobenzol s. *m*-Azo-dimethylanilin.
- m,m*-Tetramethyldiamino-azoxybenzol s. *m*-Azoxy-dimethylanilin.
- Tetramethyldiamino-benzhydrol, *Constitut., Verh. gg. Benzolsulfonsäure O. Hinsberg* 3 2803.
- Tetramethyldiamino-benzidin, Darst., *Eig., Anal., Einw. von  $NaNO_2$ , Verh. gg. Essigsäureanhydrid, Salze, Methylier., Combinat. mit Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure u. Nitrodimethylanilin E. Noetling, E. Fourneau* 3 2940.
- Tetramethyldiamino-benzidin-Dijodmethylat, Bild., *Eig., Anal. E. Noetling, E. Fourneau* 3 2942.
- Tetramethyldiaminobenzidin-disazo-benzol (Diphenyl-disazo-tetramethyldiaminobenzidin), Bild., *Eig., Anal., Pt-salz E. Noetling, E. Fourneau* 3 2944.
- Tetramethyldiamino-1,3-benzol-4-sulfanilid, Bild., *Eig., Anal. J. Pinnow, M. Wegner* 3 3115.
- asymm.*-Tetramethyldiaminocarbanilid s. Phenyl-Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-Harnstoff.
- Tetramethyldiamino-diphenylin, Bild., *Eig., Anal. d. Chlorhy-*

- drates, Uebf. in Azofarbstoffe *E. Noetting, E. Fourneaux* 3 2942, 2945.
- Tetramethyldiamino-diphenylmethan-phenylsulfon, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *O. Hinsberg* 3 2804.
- m,m*-Tetramethyldiamino-hydrazobenzol s. *m*-Hydrazo-dimethylanilin.
- Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-harnstoff, Bild., Eig., Anal. *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3114.
- Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-urethan, Bild., Eig., Anal. d. Pikrats *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3114.
- asymm.*-Tetramethyldiamino-sulfocarbamilid s. Phenyl-Tetramethyldiamino-1,3-phenyl-4-Thioharnstoff.
- Tetramethyl-harnsäure, Bild. aus Trimethyl-1,3,7-harnsäure (Hydroxycafein), Eig., *F. E. Fischer* 1 569; Darst. aus Harnsäure, Eig., kristallograph. Untersuch. (*A. Reuter*), Uebf. in Chlorcafein, Allocafein, Oxytetramethylharnsäure, Verh. gg. Alkalien *ders.* 3 3009.
- Tetramethyl-oxyharnsäure (Oxy-tetramethylharnsäure), Bild., Eig., Anal., Einw. von Ba(OH)<sub>2</sub> *E. Fischer* 3 3012.
- Tetramethyl-*m*-phenylendiamin, Darst., Eig., Uebf. in Nitroso-4-tetramethyl-*m*-phenylendiamin u. Dinitro tetramethyl-*m*-phenylendiamin *J. Pinnow, M. Wegner* 3 3110, 3119.
- Tetramethyl-ureidin, Bild., Eig., Anal., Salze *E. Fischer* 3 3013.
- Tetranitro-fluorescein, Uebf. in einen gelben Farbstoff *F. Reverdin* 1 334.
- Tetranitro-1,2,3,4,6-(?)-phenol, Darst., Eig., Anal., Salze *R. Nietzki, F. Blumenthal* 1 184.
- Tetraoxy-2,3,4,2'-Phenyl-Naphthyl-Keton s. Trioxy-(2,3,4)-phenyl-Oxy-(2')-naphthyl-Keton.
- Tetraoxy-2,4,2',4'-benzophenon, Bild. aus Fluoresceinchlorid, Uebf. in Dioxy-3,6-xanthon *Rich. Meyer, A. Conzetti* 1 970.
- Tetraoxy-2,4,3',4'-benzophenon, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Noetting, Alfr. Meyer* 3 2593.
- Tetraphenylmethan, Bild., Eig., Anal., Mol.-gew.-best. *M. Gomberg* 2 2045.
- Tetraspartid, Einw. von Phenylhydrazin *H. Schiff* 3 2454.
- Tetraspartsäure, Bild., Eig., Salze *H. Schiff* 3 2453.
- Tetrazine, Bild. aus Dihydotetrazinen *A. Pinner* 2 1875.
- Tetrazodiphenylchlorid, Disazofarbstoff aus — u.  $\alpha$ -Naphthol *O. N. Witt, J. Dedichen* 3 2662; Darst. in festem Zustand, Eig., Anal., Einw. auf Benzol *E. Castellana* 3 2799.
- Tetrazole, Bild. aus Guanazylverb. *E. Wedekind* 1 449.
- Tetrazoline, Bezeichn. f. D. hydrotetrazine (*Pellizzari, Bamberger*) vgl. *S. Ruhemann* 3 2869.
- Thebain, Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Einw. von Säuren, Chlorhydrat, Einw. von Essigsäure-anhydrid *M. Freund, H. Michaels* 2 1357, 1374; *M. Freund, E. Göbel* 2 1386.
- Thebain-Methyljodid, Bild., Eig., Einw. von Ag<sub>2</sub>O, KOH. Essigsäure-anhydrid *M. Freund, H. Michaels* 2 1364, 1384, 1388.
- Thebaol, Bild. aus Acetylthebaol, Eig., Anal., Constitut., Destillat. üb. Zn-staub (Bild. von Phenanthren) *M. Freund, E. Göbel* 2 1363, 1389.
- Thebaolechinon, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit *o*-Tolylendiamin, Oxydat. mit KMnO<sub>4</sub> *M. Freund, E. Göbel* 2 1365, 1391.
- Thebonin, Bild. aus Thebain, Salze u. Anal. *ders.*, Einw. von Essigsäure-anhydrid, Benzoylchlorid, Phenylsolf, Jodmethyl, Jodäthyl *M. Freund, H. Michaels* 2 1357, 1375.

- Theboninmethin-methyljodid**, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali, Constitut. *M. Freund, H. Michaels* 2 1359, 1378.
- Thebenol**, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Methoxylbest., Na-salz, Constitut., Acetylprod., Methylir., Uebf. in Northebenol u. Northebenoljodhydrin, Destillat. mit Zn-staub u. Einw. von HJ + P, (Ueberf. in Pyron) *M. Freund, H. Michaels* 2 1368, 1380.
- Theerbildung**, Theorie d. — *F. Heusler* 3 2743.
- Theobromin** s. Dimethyl-3,7-dioxy-2,6-purin.
- Theobromursäure**, Bild., Eig., Anal., Constitut., Ester, Reduct. zu Hydrotheobromursäureanhydrid, Umwandl. in methylparabans. Methylharnstoff *E. Fischer, F. Frank* 3 2607.
- Theobromursäure-ester**, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Carbonyldimethylharnstoff *E. Fischer, F. Frank* 3 2608, 2613.
- Theophyllin** s. Dimethyl-1,3-dioxy-2,6-purin.
- Théursäure**, Bild., Eig., Anal. *E. Fischer, F. Frank* 3 2612.
- Thiazinfarbstoffe**, Constitut. *F. Kehrman, W. Schaposchnikoff* 2 1571.
- Thiergummi** (von Landwehr), Mögl. Ident. mit d. Araban aus Diastasepräparaten *A. Wróblewski* 2 2291.
- Thioäthylamin**, Bild. aus Vinylamin u. H<sub>2</sub>S *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2497.
- Thiobenzoyl-thioessigsäuredisulfid**, Darst., Eig., Anal., Spalt. deh. Alkali, Einw. von Phenylhydrazin *E. Baumann, E. Fromm* 1 115.
- Thiobiazoline**, Alkylaminoderivate d. — *M. Busch, H. Ridder* 1 849.
- Thiochinanthren**, Mol.-Gew., Formel, Eig., physiolog. Untersuch. (Treupel) *A. Edinger* 3 2418.
- Thioformaldehyd**, Bild. bei d. Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf ein Gemisch von CO u. H<sub>2</sub>S *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 137.
- Thionyl-äthylendiamin**, Darst., Eig., Anal., Condensat. m. Aldehyden *A. Michaelis, P. Grütz* 1 1009.
- Thionyl-anilin**, Einw. auf Äthylendiamin *A. Michaelis, P. Grütz* 1 1011.
- Thionyl-trimethylen-diamin**, Bild., Eig., Anal., Condensat. mit Benzaldehyd *A. Michaelis, P. Grütz* 1 1014.
- Thiophaninsäure**, Bild., Formel, F. *O. Hesse* 1 364.
- Thiophansäure**, Vork., Eig., Anal., K-salz, Reduct. zu Thiophaninsäure, Unterscheid. von Mollithsäure *O. Hesse* 1 364.
- Thiophen**, Einw. auf Nitrosoacetanilid *E. Hamberger* 1 369; Condensat. mit Benzaldehyd, Nitrobenzaldehyden *A. Nahke* 3 2033; Thiophenaldehyd, m. Tolylaldehyd, Paraldehyd, Propionaldehyd, Oenanthol *ders.* 3 2038; Diacetyl, Brenztraubensäure *ders.* 3 2040; Acetal, Chloracetal, Dichloräther, Bromacetal, Dichloracetal, Benzotrichlorid *ders.* 3 2041.
- Thiophenaldehyd**, Condensat. mit Thiophen *A. Nahke* 2 2038.
- Thiophenstilben** s. Dithiönyläthylen.
- Thiophenstilben-dibromid** s. Dithiönyldibromäthan.
- Thiosemicarbazide**, Darst. aus d. phenylsulfocarbaminsalzen aromat. Basen, Einw. von Aldehyden *M. Busch, H. Ridder* 1 848, 849.
- Thiotri-thiazylsalze** (Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrat, Rhodanid), Bild., Eig., Anal., Constitut. *W. Muthmann, E. Seitter* 1 627.
- Thujaketon** s. Tanacetketon.

- Thujaketonsäuren s. Tanacetonsäuren.
- Thujaketoximsäure s. Tanacetoximearbonsäure.
- Thujamenthon, Bild. aus *i*-Thujon, Oxydat. zur Ketonsäure  $C_{10}H_{18}O_3$  u. zum Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$  O. Wallach 1 427.
- Thujon s. Tanaceton.
- i*-Thujon s. *i*-Tanaceton.
- Thujon-Reihe Verbb. d. -- O. Wallach 1 423.
- Thulium, Litt. über -- C. Winkler 1 12.
- Titan, Vork. in Zuckerfabriks-Schlempekohlen E. O. v. Lippmann 3 3038.
- p*-Tolonyl-hydrazidin, Einw. von Essigsäureanhydrid u. Formaldehyd A. Pinner 2 1878.
- p*-Tolonyl- $\beta$ -naphtenyl-hydrazidin, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Tolyl- $\beta$ -naphtyl-triazol A. Pinner, A. Salomon 2 1883.
- o*-Tolidin, Condensat. mit Furfurol R. Ehrhardt 2 2012; H. Schiff 2 2302.
- m*-Tolimidazol, Bild. aus salz. *m*-*p*-Tolylendiamin u. Formamid bez. Aethylformiat St. v. Niementowski 3 3064, 3070.
- o*-Toluchinolin, Einw. von  $S_2Cl_2$  u.  $SCl_2$  A. Edinger 3 2419.
- m*-Toluidin, Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern C. A. Bischoff 3 2467; Umsetz.-geschw. mit Bromallyl N. Menschutkin 3 2967.
- o*-Toluidin, Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern C. A. Bischoff 3 2464; Umsetz.-geschw. mit Bromallyl N. Menschutkin 3 2967.
- p*-Toluidin, Verkett. mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern C. A. Bischoff 3 2469;  $\alpha$ -Halogen-fettsäureamiden ders. 3 2472;  $\alpha$ -Chlorpropionsäure-*p*-toluid ders. 3 2474; Methylir. mit wss. Methylalkohol J. Pinnow, E. Koch 3 2859; Umsetz.-geschw. mit Bromallyl N. Menschutkin 3 2967.
- p*-Toluido-acetamid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2473.
- $\alpha$ -*m*-Toluido-buttersäureäthylester, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2467.
- $\alpha$ -*o*-Toluido-buttersäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2464.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-buttersäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2469.
- $\alpha$ -*m*-Toluido-*i*-buttersäureäthylester, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2468.
- $\alpha$ -*o*-Toluido-*i*-buttersäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2464.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-*i*-buttersäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2469.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-buttersäureamid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2474.
- $\beta$ -*p*-Toluido-*i*-buttersäureamid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2475.
- p*-Toluido-dipropylphthalimid, Bild., Eig., Anal. M. Fränkel 3 2498.
- $\alpha$ -*m*-Toluido-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2467.
- $\alpha$ -*o*-Toluido-propionsäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2464.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-propionsäureäthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2469.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-propionsäureamid, Bild. aus  $\alpha$ -Brompropionsäureamid u. *p*-Toluidin, Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2471.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-propionsäure-*p*-toluid, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2474.
- p*-Toluidopropyl-harnstoff, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Tolyl-trimethylenharnstoff M. Fränkel 3 2500.
- p*-Toluidopropyl-phthalimid, Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Spalt. deb. HCl, Einw. von  $CH_3J$  M. Fränkel 3 2498.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-*i*-valeriansäure, Bild., Eig., Anal. C. A. Bischoff 3 2470.

- $\alpha$ -*m*-Toluido-*i*-valeriansäure-äthylester, Bild. C. A. Bischoff 3 2468.
- $\alpha$ -*o*-Toluido-*i*-valeriansäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. Verseif. C. A. Bischoff 3 2464.
- $\alpha$ -*p*-Toluido-*i*-valeriansäure-äthylester, Bild., Eig., Anal., Verseif. C. A. Bischoff 3 2469.
- Toluol, Einw. auf Nitrosoacetanilid E. Bamberger 1 369; Absorpt. elektr. Schwingung. P. Drude 1 944; Einw. von HJ bei hoher Temp. W. Markownikoff, Karpowitsch 2 1216; Bild. bei Einw. von cono. HJ auf die 3 Xylole W. Markownikoff 2 1218; Ueberf. in *p*-Tolylaldehyd L. Gattermann, J. A. Koch 2 1623; Nachweis in den Druckdestillaten d. Thrans C. Engler, Th. Lehmann 2 2368; Nachweis in Cracking-Oelen C. Engler, H. Grüning 3 2917.
- p*-Toluol-azo-hydroxybenzylamid, Bild., Eig., Anal. E. Bamberger, E. Renauld 2 2286.
- p*-Toluol-azo-*o*-kresol, Verb. mit HCl, Bild., Eig. J. T. Hewitt, F. G. Pope, Schwarz 2 1627.
- p*-Toluol-azo-*p*-kresol, Verb. mit HCl, Eig. J. T. Hewitt, F. G. Pope, Piepenbrink 2 1627.
- p*-Toluol-azo- $\alpha$ -naphtylamin, Bild. aus *p*-tolylsulfnitrosamins. K u.  $\alpha$ -Naphtylamin; Chlorhydrat u. Anal. dess. C. Paal, S. Deybeck 1 885.
- o*-Toluol-azo-oxynaphtochinon, Bild., Eig., Anal., NH<sub>4</sub>-salz, Oxim F. Kehrmann, M. Goldenberg 2 2128.
- p*-Toluol-azo-oxynaphtochinon, Bild., Eig., Anal., Oxim F. Kehrmann, M. Goldenberg 2 2128.
- m*-Toluol-azo-phenol, Verb. mit HCl, Eig. J. T. Hewitt, F. G. Pope, F. Düsterbehn 2 1626.
- o*-Toluol-azo-phenol, Wasserhaltig. Modificat., Bild., Eig., Anal. J. T. Hewitt, F. G. Pope 2 1628; Verb. mit HCl. Bild., Eig., Anal., Einw. von W. dies. 2 1626.
- p*-Toluol-azo-phenol. Verb. mit HCl. Bild., Eig., Anal., Einw. von W. J. T. Hewitt, F. G. Pope 2 1626.
- p*-Toluol-Diazophenylsulfon, Darst., Eig., Anal. A. Hantzsch, M. Singer 1 313.
- p*-Toluol-diazosulfonate, Darst., Eig., Farbstoff aus d. Syn-salz u.  $\beta$ -Naphthol, Anal. d. Anti-Kalium- u. Silber-Salzes A. Hantzsch, M. Schmiedel 1 79.
- p*-Toluol-anti-diazosulfonsäure, Darst., Eig. A. Hantzsch, M. Schmiedel 1 87.
- p*-Tolyl-anilin s. *p*-Tolyl-*o*-Aminophenyl-Keton.
- p*-Tolyl-*o*-benzoesäureamid, Darst., Eig., Anal., Ueberf. in *p*-Tolyl-*o*-Aminophenyl-Keton H. Kippenberg 1 1132.
- m-p*-Tolylendiamin, Condensat. mit Formamid, Acetamid, Benzamid, *o*-Aminobenzamid, *o*-Amino-*p*-tolylamid, Aethylformiat, Aethylacetat St. v. Niementowski 3 3064.
- o*-Tolylendiamin-1, 3, 4, Einw. von Oxalester Rich. Meyer 1 768.
- $\alpha$ -*o*-Tolylendiamino-diäthylentetracarbonsäure-äthylester, Bild., Eig., Anal. S. Ruhemann, A. S. Hemmy 2 2027.
- p*-Tolylaldehyd, Darst. aus Toluol L. Gattermann, J. A. Koch 2 1623.
- p*-Tolyl-*o*-Aminophenyl-Carbinol, Bild., Eig., Anal., Verb. gg. HCl H. Kippenberg 1 1134.
- p*-Tolyl-*o*-Aminophenyl-Keton (*p*-Tolyl-anilin), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Pikrat, Reduct., Ueberf. in Chinazolinderiv. H. Kippenberg 1 1133, 1135.
- p*-Tolyl-benzoyl-trimethylen-diamin, Bild., Eig., Anal. M. Fränkel 3 2508.

- p*-Tolyl-1-benzyliden-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1021.
- p*-Tolyl-Brommethyl-Keton, Bild., Eig., Anal., Oxydat. *F. Kunckell* 1 577; Bild. aus Toluol u. Bromacetylbromid, Ident. mit d. aus Methyl-*p*-tolyl-*p*-keton dch. Bromir. erhalt. Verb. *ders.* 2 1713.
- p*-Tolyl-1-dibenzoyl-2,4-pyrazolidon-3,5 (?), Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1022.
- p*-Tolyl-1-dibrom-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1022.
- p*-Tolyl-4-dihydrokotochinazolin, Bild., Eig., Anal., Salze *H. Kippenberg* 1 1135.
- o*-Tolyl-hydroxylamin, Einw. von Furfurol *R. Ehrhardt* 2 2018.
- p*-Tolyl-hydroxylamin, Einw. von Furfurol *R. Ehrhardt* 2 2018.
- p*-Tolylimino-diessigsäureimid, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2472.
- p*-Tolyl- $\beta$ -naphthyl-triazol, Bild., Eig., Anal. *A. Pinner, A. Salomon* 2 1884.
- o*-Tolyl-nitramin s. *o*-Diazotoluolsäure.
- p*-Tolyl-nitramin s. *p*-Diazotoluolsäure.
- p*-Tolyl-1-*i*-nitroso-4-pyrazolidon-3,5, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1021.
- $\mu$ -*o*-Tolyl-phenpenthiazol, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1142.
- $\mu$ -*p*-Tolyl-phenpenthiazol, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1141.
- p*-Tolyl-1-pyrazolidon-3,5, Darstell., Eig., Anal., Pb-salz u. Anal. dess., Einw. von Benzaldehyd, Aceton, salpetrig. Säure, Diazobenzolchlorid, Benzoylchlorid, Br, Tolylhydrazin *Th. Asher* 1 1019.
- p*-Tolyl-1-pyrazolidon-3,5-Phe-nylhydrazon-4, Bild., Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1022.
- Tolyl-succimide, Geschw. d. Zers. dch. NaOH (Miolati, Lotti) *N. Menschutkin* 3 2969.
- p*-Tolyl-sulfaminsäure, Ag-salz u. Anal. dess., Ueberf. in *p*-tolylsulf-nitrosamins. *K. C. Paal, S. Deybeck* 1 881.
- p*-Tolyl-sulfnitraminsäure, Bild., Eig., Anal. d. K-salzes *C. Paal, S. Deybeck* 1 886.
- p*-Tolyl-sulfnitrosaminsäure, Darst., Eig., Anal. d. Na-, K- u. Anilin-Salze, Verh. d. K-salzes gg. Wasser, Alkohol, Phenol,  $\beta$ -Naph-tol, HJ u. HNO<sub>3</sub> *C. Paal, S. Deybeck* 1 882.
- p*-Tolyl-4-tetrahydrokotochinazolin, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1135.
- p*-Tolyl-4-tetrahydrothiochinazolin, Bild., Eig., Anal. *H. Kippenberg* 1 1134.
- p*-Tolyl-trimethylen-diamin. Bild., Eig., Anal., Salze, Einw. von KCNO, KCNS, CS<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *M. Fränkel* 3 2499.
- p*-Tolyl-Trimethylenharnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Fränkel* 3 2500.
- p*-Tolyl-Trimethylen-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal. *M. Fränkel* 3 2501.
- p*-Tolyl-Trimethylen-*ps*-thioharnstoff, Bild., Eig., Anal., Salze *M. Fränkel* 3 2508.
- Torf, Gehalt an Pentosanen u. and. Kohlehydraten *H. v. Feilitsen, B. Tollens* 3 2571; Gärungsvors. mit — *ders.* 3 2577.
- Traubensäure, Bild. aus fumaröider u. malenöider Chlor-brom-bernsäure *P. Walden* 3 2884, 2888.
- Traubensäure-benzylimid, Bild., Eig. *G. Meissner* 2 1577.
- Triacetonalkdiamin, Bild. aus Triacetondihydroxylamin-anhydrid,

- Eig., Anal. *C. Harries, F. Lehmann* 3 2785.
- Triacetondiamin.** Darst. aus Triacetondihydroxylamin - anhydrid, Eig., Constitut., Analysen von Salzen *C. Harries, F. Lehmann* 3 2733.
- Triaceton-dihydroxylamin,** Darstell., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in d. Anhydrid, Einw. von  $N_2O_3$  *C. Harries, F. Lehmann* 3 2731.
- Triacetondihydroxylamin-anhydrid** (Base  $C_9H_{13}N_2O_3$ ), Bild., Eig., Anal., Chlorhydrat, Diaetylverb., Verh. gg. Na-Amalgam *C. Harries, F. Lehmann* 1 233; Darst., Eig., Anal., Constitut., Reduct. dies. 3 2733.
- Triaceton-hydroxylamin,** Bild., Eig., Anal., Oxim *C. Harries, F. Lehmann* 1 231; Darst., Eig., Salze, Anal. d. Jodhydrats, Benzoylverb., Reduct., physiolog. Untersuch. dies. 3 2735.
- Triacetonhydroxylamin-Oxim,** Darst., Eig., Anal. *C. Harries, F. Lehmann* 1 232.
- Triacetyl-Aminoocin,** Bild., Eig., Anal. *F. Henrich* 1 1106.
- Triacetyl-tert.-i-Butylglycerin,** Bild., Eig., Verh. bei d. Destillat. *O. Piloty, O. Ruff* 2 2066.
- Triacetyl-tert.-i-butylglycerylamin** (Triacetyl-methylolaminopropandiol), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Triacetyl-tert.-i-butylglycerin *O. Piloty, O. Ruff* 2 2065.
- Triacetyl-gallacetophenon,** Bild., Eig., Anal., Bromir. *R. Löwy* 2 1465.
- Triacetyl- $\omega$ -gallacetophenonbromid,** Bild., Eig., Anal. *R. Löwy* 2 1466.
- Triacetyl-methylol-amino-propandiol** s. Triacetyl-tert.-i-butylglycerylamin.
- Triacetyl-Oxy-p-phenylendiamin,** Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Diaetyl-oxy-p-phenylendiamin *F. Kehrmann, G. Betsch* 2 2098.
- Triacetyl-Triamino-azobenzol,** Bild., Eig., Anal. *R. Mählau, L. Meyer* 2 2205.
- Triacetyl-trioxyflavon,** Darst., Eig. *J. Bruell, P. Friedlaender* 1 300.
- Triäthanolamin** s. Trioxäthylamin.
- Triäthoxypropan,** Darst. aus Acrolein *E. Fischer, G. Giebe* 3 3056.
- Triäthyl-acetaldehyd-ammoniumchlorid,** Bild., Eig., Anal., Salze, Ueberf. in Aethylbetain u. Aethylcholin *R. Stoermer, F. Prall* 2 1507.
- Triäthyl-allyl-ammoniumperbromid,** Darst., Eig., Verh. gg. Alkohol *A. Partheil, H. v. Broich* 1 620.
- Triäthylamin,** Bild. aus Triäthylacetaldehydammoniumchlorid, Eig. u. Anal. d. Au-salzes *R. Stoermer, F. Prall* 2 1509.
- Triäthyl-dibrompropyl-ammoniumbromid,** Bild., Ueberf. in d. Chlorid, Verh. gg. alkob. KOH *A. Partheil, H. v. Broich* 1 620.
- Triäthyl-dibrompropyl-ammoniumchlorid,** Pt- u. Au-salz *A. Partheil, H. v. Broich* 1 621.
- Triäthylglykocoll** s. Aethylbetain.
- $\alpha$ -Triäthyliden-diphenylhydrazin** (von Causse), Ident. mit  $\alpha$ -Acetaldehydphenylhydrazon *E. Fischer* 2 1241.
- Triäthyl-monobromallyl-ammoniumbromid,** Bild., Eig. *A. Partheil, H. v. Broich* 1 621.
- Triäthyl-monobromallyl-ammoniumchlorid,** Pt-salz *A. Partheil, H. v. Broich* 1 621.
- Triäthylphosphin,** Bild. aus  $PH_4J$  u. Aethyläther *P. Fireman* 1 1088; Zur Oxydat. dch. activirt. O vgl. *W. P. Jurissen* 2 1952.
- Triäthylphosphinoxyd,** Verh. gg. Ozon u. gewöhnl. O, Apparat zum Messen d. O-Absorpt. *C. Engler, W. Wild* 2 1673.

- Triäthylphosphin - superoxyd, Wahrscheinl. Bild. bei d. Einw. von O auf Triäthylphosphin, Eig., Umlager. in Diäthylphosphinsäure-äthylester *C. Engler, W. Wild* 2 1676.
- Triäthyl-phosphoniumjodid, Bild. aus  $\text{PH}_4\text{J}$  u. Aethyläther, Anal. *P. Fireman* 1 1089.
- Triäthyl-trimethin-ammoniumbromid, Bild., Eig. *A. Partheil, H. v. Broich* 1 621.
- Triamino-azobenzol, Bild., Eig., Anal., krystallograph. Untersuch. (Fock), Vork. im Bismarckbraun, Acetylverb. *E. Täuber, F. Walder* 2 2118; Vork. im techn. Bismarckbraun, Bild. aus *m*-Phenylendiaminazo-*m*-phenylenoxaminsäure, Eig., Anal., Salze, Triacetylverb. *R. Mühlau, L. Meyer* 2 2204.
- Triamino-1,2,4-chlor-5-benzol, Bild., Anal. d. Chlorhydrates *R. Nietzki, A. Schedler* 2 1667.
- Triamino-1,2,4-nitro-6-benzol, Bild. aus Pikrylchlorid, Eig., Anal., Mono- u. Tri-Acetylverb., Azimido-verb. u. Anhydrobase aus dies., Condensat. mit Diacetyl *R. Nietzki, H. Hagenbach* 1 544.
- Triamino-phenol (1, 2, 3, 4 oder 1, 2, 3, 6), Darst., Verh. gg.  $\text{FeCl}_3$ , Sulfat, Pikrat, Triacetyl- u. Tetraacetyl-Prod. *R. Nietzki, F. Blumenthal* 1 183.
- Trianisylstibin (Stibinoanisol), Bild., Eig., Anal., Spalt. dch.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$ -doppelsalz, Einw. von O auf letzt., Einw. von  $\text{CuCl}_2$ , Addit. von Br u. J, Verh. gg. Cl u. S. Ueberf. in Dianisylstibinverb. *C. Löloff* 3 2835, 2839.
- Trianisylstibin-dibromid, Bild., Eig., Anal., Addit.-prod. mit Bzl., Umsetz. mit  $\text{AgNO}_3$ , Verh. gg.  $\text{H}_2\text{S}$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  *C. Löloff* 3 2837.
- Trianisylstibin-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Addit.-prod. mit Bzl. *C. Löloff* 3 2836.
- Trianisylstibin-dijodid, Bild., Eig., Anal. *C. Löloff* 3 2835.
- Trianisylstibin-dinitrat, Bild., Eig., Anal. *C. Löloff* 3 2838.
- Trianisylstibin-oxyd, Bild., Eig., Anal. *C. Löloff* 3 2838.
- Tri-*p*-anisyl-wismuth, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Cl u. Br. *A. Gillmeister* 3 2848.
- Tri-*p*-anisyl-wismuth-dibromid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg. Cl. *A. Gillmeister* 3 2849.
- Triazole, Bild. aus Dihydrazidinen *A. Pinner* 2 1875.
- Tribenzoylenbenzol, Bild. aus Indandion, Eig., Anal., Identificir. mit d. von Wislicenus u. Reitzenstein aus Anhydroindandion erhalt. Prod. *St. v. Kostanecki, L. Luczkowski* 2 2143.
- Tribenzoyl-glycerin, Bild. aus synthet. Glycerin, lig., Anal. *O. Piloty* 3 3167.
- Tribenzyliden-diphenylhydrazin (von Causse), Ident. mit Benzaldehyd-phenylhydrazon *K. Fischer* 2 1242.
- Tribrom-1,3,5-benzol, Bild. aus Dibrom-3,5-benzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2348.
- Tribrom-benzoldiazocyanid-Benzolsulfinsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, R. Glogauer* 3 2556.
- Tribrom-2,4,6-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2543.
- Tribrom-benzoldiazoniumchlorid, Saures —, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, Schleissing, Jaeger* 1 1156.
- Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid, Darst., Eig., Anal. d. einfachsatzs. Salzes, Umlager. in Chlor-dibrom-, Dichlorbrom-, Trichlor-Benzoldiazoniumbromid u. Chlor-dibrombenzoldiazoniumchlorid *A. Hantzsch* 2 2348.

- Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumbromid, Doppelsalz mit  $\text{HgBr}_2$ , Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2353.
- Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumjodid, Doppelsalze mit  $\text{CdJ}_2$ , Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2353.
- Tribrom-2,4,6-benzol-Diazophenylsulfon, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch, M. Singer* 1 315.
- Tribrom-benzoldiazosulfonsäure, Darst., Eig., Anal. d. Ksalzes *A. Hantzsch, M. Schmiedel* 1 78.
- Tribrom-campherchinon (von Manasse) s. Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_3\text{O}_3$ .
- Tribrom-diketopentamethylen, Bild., Eig., Anal. *W. Dieckmann* 2 1472.
- Tribrom-kresotinsäure, Verh. gg. Na-amalgam, Ueberf. in symm. Kresotinsäure *C. Liebermann, H. Voswinkel* 2 1742.
- asymm.-m-Tribrom-xylol, Einw. von Salpetersäure *K. Auwers* 1 756.
- Tribrom-pyridin (aus Tetrabromtropinon), Constitut. *R. Willstätter* 3 2696.
- Tricarballylsäure, Einw. von Valer- u. Benz-Aldehyd, Oenanthol, Essigsäure-, Buttersäure- u. Benzoesäure-Anhydrid auf d. Säure u. ihr Na-salz *R. Fittig* 2 2145.
- Trichlor-2,4,6-anilin, Bild. aus Anilin u.  $\text{NCl}_3$ , aus Trichlormethylanilin dch. Oxydat., Eig., Anal. — Chlorhydrat, Bild. aus salzs. Anilin u.  $\text{Cl}$ , Eig. *W. Hentschel* 3 2643.
- Trichlor-2,4,6-anisol, Bild. aus Trianisyltubin, Eig., Anal. *C. Löloff* 3 2840.
- Tri-chloranisyl-wismuth-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Verh. gg.  $\text{Cl}$  *A. Giltmeister* 3 2850.
- Trichlor-1,3,5-benzol, Bild. aus Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumbromid, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2351.
- Trichlor-2,4,6-benzol-syn-diazocyanid, Bild., Eig. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2544.
- Trichlor-2,4,5-benzoldiazocyanide, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch, K. Danziger* 3 2544.
- Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumbromid, Bild. aus Tribrom-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid, Eig., Umwandl. in symm. Trichlorbenzol *A. Hantzsch* 2 2351.
- Trichlor-benzoldiazoniumchlorid, Drittelsaures —, Darst., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 1 1155.
- Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid-dibromid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2354.
- Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid-dijodid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2354.
- Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid-bromidjodid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2355.
- Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumjodid-dichlorid, Bild., Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2354.
- Trichlor-i-chinolin, Bild., *F. A. Edinger* 3 2420.
- Trichlor-2,4,6-jod-benzol, Bild. aus Trichlor-2,4,6-benzoldiazoniumchlorid-dijodid, Eig., Anal. *A. Hantzsch* 2 2354.
- Trichlor-2,4,6-methylanilin, Bildung, Eig., Anal., Chlorhydrat, Oxydat. *W. Hentschel* 3 2646.
- Tri-chlor-1-naphtyl-2-phosphat, Bild. aus Chlor-1-naphtol-2 u.  $\text{POCl}_3$ , Eig., Anal. *W. Autenrieth* 2 2378.
- Tri-p-chlorphenyl-phosphat, Bild. aus p-Chlorphenol u.  $\text{POCl}_3$ , Eig., Anal., Ueberf. in Di-p-chlorphenylphosphorsäure *W. Autenrieth* 2 2375.
- Trichlor-purin, Darst. Eig., Anal., Constitut., Salze, Ueberf. in Oxy-8-dioblor-2,6-purin, Methylir. *E. Fischer* 2 2220; Einw. von wss. Alkalien. Na-äthylat u.  $\text{NH}_3$  (Umwandl. in 221\*

- Hypoxanthin, Xanthin u. Adenin *ders.* 2 2226.
- Tri-*p*-cumyl-wismuth, Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2847.
- Tri-*p*-cumyl-wismuth-dibromid, Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2848.
- Tri-*p*-cumyl-wismuth-dichlorid, Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2848.
- Trigonellin, Bild. aus Nicotin-*i*-methylhydroxyd, Eig., Anal., Salze *A. Pictet, P. Genequand* 2 2123.
- Triketohydrinden (Indantrion), Darst., Eig. *V. Kaufmann* 1 387.
- Tri-*p*-kresyl-phosphat, Bild. aus *p*-Kresol u. POCl<sub>3</sub>, Eig., Anal. *W. Autenrieth* 2 2374.
- Trimethyl-*p*-acetaminophenylumjodid, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Trimethyl-*p*-aminophenylumchlorid *J. Pinnow, F. Koch* 3 2860.
- Trimethylacetyl-benzoyl-brommethan, Bild., Eig., Anal. *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2272.
- Trimethylacetyl-benzoyl-methan ( $\beta$ -Diketon C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>), Bild., Eig., Anal., Bromir., Einw. von Phenylhydrazin, Spalt. mit Alkali *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2272.
- Trimethylamin, Bild. bei Einw. von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid *E. Szarvasy* 1 306; Bild. bei d. Einw. von KOH auf d. Jodmethylat d. Methylhydroecgonidin-Äthylesters u. Methyl-hydrotropidin-Jodmethylat *R. Willstätter* 1 719, 727; Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcen, Anal. d. Au-salzes *O. Emmerting* 2 1866; Bild. aus Methyl-*N*-trimethyl-pyrrolidylammoniumjodid *W. Euler* 2 1990.
- Trimethyl-*p*-amino-phenylumchlorid, Darst., Eig. u. Anal. d. Chlorhydrates, Verwend. zur Darst. von Azofarbstoffen *J. Pinnow, F. Koch* 3 2861.
- Trimethyl-amino-piperidin-*p*-Thioharnstoff (von Harries), Constitut. *A. Ladenburg* 2 1587.
- Trimethyl-bernsteinsäure, Bild. bei d. Spalt. d. Bromanilids d. Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propionsäure, Anal., F., Anal. d. Casalzes u. d. Anilsäure *L. Balbiano* 1 291; Bild. aus d. Säure C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>, Eig., Anal. *ders.* 2 1902.
- Trimethylbernsteinsäure-mono-*p*-bromanilid, Bild. aus d. *p*-Bromanilid d. Methyl-2-dimethyl-3-cyan-3-propionsäure, Eig., Anal. *L. Balbiano* 1 292.
- Trimethyl-cumaron, Bild., Eig., Anal., Pikrat *R. Stoermer, H. Schmitt* 2 1710.
- Trimethyl-cyanursäure, Bild. aus Cyanursäure u. Methylcyanursäure, Eig. *E. Fischer, F. Frank* 3 2616.
- Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-chlor-8-purin (Chlor-caffein), Bild. aus Chlorxanthin, Eig. *E. Fischer* 2 2237; Bild. aus Tetramethylharnsäure, Eig., Anal. *ders.* 3 3010.
- Trimethyl-1,3,7-dioxy-2,6-purin (Caffein), Constitut. *E. Fischer* 1 553; Bild. aus Caffoindicarbonsäure u. POCl<sub>3</sub>, Eig., Anal. *E. Fischer, O. Bromberg* 1 220; Darst. aus Theobromin *E. Fischer* 2 1845; Bild. aus Paraxanthin dch. Methylir. auf nassem Wege *ders.* 3 2409.
- Trimethyl-1,7,9-dioxy-6,8-purin, Bild. aus Dioxy-6,8-purin, Eig., Anal. *E. Fischer, Ach* 2 2219; Bild., Eig., Anal., Au-salz, Unterscheid. vom Caffein *E. Fischer* 2 1852.
- Trimethyl-3,7,9-dioxy-2,8-purin, Bild., Eig., Anal., Au-salz, Verh. gg. Chlorwasser *E. Fischer* 2 1853.
- Trimethylendiamin, Einw. von SOCl<sub>2</sub> *A. Michaelis, P. Graentz* 1 1013.

- Trimethylen-disaccharin, Bild.,  
Eig., *K. Weber, B. Tollens* 3 2513.
- Trimethylen-thionaminsäure,  
Bild., Condensat. mit Aldehyden *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1014.
- Trimethyl-essigsäure, Bild. aus  
Trimethylacetyl-benzoyl-methan und  
aus Benzalpinakolin-dibromid *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2273.
- Trimethyl-gallussäure, Bild. aus  
Methylsinapinsäure, Eig., *Anal. J. Gadamer* 2 2331.
- $\alpha, \beta, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure  
(Methyl-2-dimethyl-3-pentan-  
disäure, Säure  $C_8H_{14}O_4$ ), Bild.  
aus d. Säure  $C_8H_{12}O_5$ , Constitut.  
*L. Balbiano* 2 1905.
- Trimethyl-1,3,7-harnsäure (Hy-  
droxycaffein), Bild. aus Tri-  
methyl-1,3,7-*ps*-harnsäure u. aus  
Harnsäure, Constitut., Umwandl. in  
Tetramethylharnsäure, Einw. von  
 $CH_3J$  auf d. Ag-salz *E. Fischer* 1  
551, 564, 567.
- Trimethyl-1,3,7-*ps*-harnsäure,  
Bild. aus Trimethyl-1,3,7-uramil,  
Eig., *Anal.*, Ueberf. in Hydroxycaf-  
fein *E. Fischer* 1 566.
- Trimethyl-mercapto-pentthiazolin  
s.  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -mer-  
kapto-pentthiazolin.
- Trimethyl-methylazimidophe-  
nyliumchlorid, Bild., Eig., *Anal.*  
d.  $HgCl_2$ -Doppelsalzes *J. Pinnow,*  
*E. Koch* 3 2858.
- Trimethyl-phenyl-pentthiazolin  
s.  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -phenyl-  
pentthiazolin.
- Trimethyl-phenyl-pentoxazolin  
s.  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\mu$ -phenyl-  
pentoxazolin.
- Trimethyl-phloroacetophenon,  
Bild., Eig., *Anal. P. Friedländer,*  
*L. C. Schnell* 2 2152.
- Trimethyl-phloroglucin, Darst.  
aus Leucotin, Eig., Ueberf. in Di-  
methyl- u. Trimethyl-Phloroaceto-  
phenon, Dimethylphloroacetophenon-  
chlorid *P. Friedländer, L. C. Schnell*  
2 2152.
- Trimethyl-phosphin, Bild. aus  
 $PH_4J$  u. Methyläther *P. Fireman* 1  
1089.
- Trimethyl-phosphoniumjodid,  
Bild. aus  $PH_4J$  u. Methyläther,  
*Anal. P. Fireman* 1 1089.
- Trimethyl-trimethin-ammo-  
niumbromid, Constitut., *Verh. gg.*  
*alkoh. KOH A. Partheil, H. v. Broich*  
1 618.
- Trimethyl-trimethin-ammo-  
niumchlorid, Eig. d. Pt-salzes  
u. Pikrats *A. Partheil, H. v. Broich*  
1 618.
- Trimethyl-trimethin-ammo-  
niumhydroxyd, *Verh. b. d. Destill.*  
*A. Partheil, H. v. Broich* 1 618.
- Trimethyl-1,3,7-uramil, Bild. aus  
Dimethyl-1,3-alloxan, Eig., *Anal.*,  
Ueberf. in Trimethyl-1,3,7-*ps*-harn-  
säure *E. Fischer* 1 561.
- Tri- $\alpha$ -naphthyl-phosphat, Bild.  
aus  $\alpha$ -Naphthol u.  $POCl_3$ , Eig., *Anal.*  
*W. Autenrieth* 2 2380.
- Tri- $\beta$ -naphthyl-phosphat, Bild.  
aus  $\beta$ -Naphthol u.  $POCl_3$ , Eig., *Anal.*,  
Ueberf. in Di- $\beta$ -naphthyl-phosphor-  
säure *W. Autenrieth* 2 2377.
- Trinitro-diazotoluolsäure-*N*-  
Methylester (Methyl-Trinitro-  
tolyl-Nitramin), Bild., Eig., *Anal.*,  
Constitut., Ueberf. in Trinitro-me-  
thyltoluidin *J. Pinnow* 1 837.
- Trinitro-hydrazo-*i*-amyl-benzol  
s.  $\alpha$ -*i*-Amyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitro-  
(2,4,6)phenyl-hydrazin.
- Trinitro-hydrazo-*i*-butyl-benzol  
s.  $\alpha$ -*i*-Butyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trinitro-  
(2,4,6)phenyl-hydrazin.
- Trinitro-hydrazo-*i*-propyl-ben-  
zol s.  $\alpha$ -*i*-Propyl- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -trini-  
tro(2,4,6)phenyl-hydrazin.
- Trinitro-methyltoluidin, Bild.  
aus Methyl-Trinitrotolyl-Nitramin,  
Eig., *Anal.*, Nitroverb. u. *Anal.*  
*ders. J. Pinnow* 1 838.

- Trinitro- $\beta$ -naphthofurazan s. Trinitro-oxy-7- $\beta$ -naphtochinondioximanhydrid.
- Trinitro-oxy-7- $\beta$ -naphtochinondioxim-Anhydrid (Trinitro- $\beta$ -naphthofurazan), Bild., Eig., Anal., Constatut. R. Nietski, Th. Knapp 1 1122.
- Tri-*i*-nitroso-tropan-Anhydrid s. Di-*i*-nitroso-tropinonoxim-Anhydrid.
- Trioxäthylamin (Triäthanolamin), Bild., Eig., Anal., Salze u. Anal. ders., Tribenzoylderivat u. Anal. dess. L. Knorr 1 918; Opt. Constanten ders. 2 1492.
- Trioxy-acetophenon. Methyl-derivate d. — s. u. Dimethyl- u. Trimethyl-Phloracetophenon.
- Trioxy-2,3,4-benzophenon (von Gräbe u. Eichengrün), Constatut. E. Noelling, Alfr. Meyer 3 2590.
- Trioxy-brom-flavon-methyl-methylenäther, Darst., Eigsch., Anal. J. Brüll, P. Friedländer 1 302.
- Trioxy-flavon, Darst., Eig., Anal., Verh. gg. Schwefelsäure, Triacetylverb., HCl-additionsprod., farb. Eig. J. Brüll, P. Friedländer 1 299.
- Trioxyflavon-methylmethylenäther, Darst., Eig., Anal. J. Brüll, P. Friedländer 1 302.
- Trioxy-1,4,3'-phenyläther, Bild., Eig., Anal. S. Blumenfeld, P. Friedländer 3 2568.
- Trioxy(2,3,4)phenyl-Oxy(2)naphthyl-Keton (Tetraoxy-2,3,4,2'-phenylnaphthylketon), Bild., Eig., Anal. E. Noelling, Alfr. Meyer 3 2594.
- Trioxy-sparteïn, Bild. dch. Oxydat. von Oxysparteïn, Anal. d. Ptsalzes F. Ahrens 1 197.
- Triphendioxazinderivate, Bild. bei Einw. von Nitrosobenzol auf Aminophenole K. Auwers, H. Röhrig 1 988.
- Triphendioxazin-dicarbonensäure-diäthylester, Bild., Eig., Anal., Reduct. zar Leukoverb. K. Auwers, H. Röhrig 1 994.
- Triphendioxazin-dicarbonensäure-dimethylester, Bild., Eig., Anal. K. Auwers, H. Röhrig 1 995.
- Triphenetyl-stibin (Stibinophenetol), Bild., Eig., Anal., HgCl<sub>2</sub>-doppelsalz, Addit. von Halogenen C. Löloff 3 2841.
- p*-Triphenetylstibin-dibromid, Bild., Eig., Anal., Einw. von alkoh. Natron C. Löloff 3 2842.
- p*-Triphenetylstibin-dijodid, Bild., Eig., Anal. C. Löloff 3 2842.
- p*-Triphenetylstibin-nitrat, Bild., Eig., Anal. C. Löloff 3 2842.
- Tri-*p*-phenetyl-Wismuth, Bild., Eig., Anal. A. Gillmeister 3 2850.
- Triphenoxazin-*N*-phenylazin, Bild., Eig., Anal., Salze O. Fischer, C. Giesen 3 2493.
- Triphenyl-acrylsäure, Ueberf. in Diphenylindon u. in d. isomere *o*-Diphenylvinyl-benzoësäure V. Meyer, H. Weil 2 1281.
- Triphenyl-acrylsäure, Isomere — s. *o*-Diphenylvinyl-benzoësäure.
- Triphenyl-brom-methan, Ueberf. in Benzol-hydrazo-triphenylmethan M. Gomberg 2 2044.
- Triphenyl-methan, Einw. von HJ bei 280° W. Markownikoff 2 1215.
- Triphenyl-milchsäure (von Dahl), Ident. mit *o*-Diphenylvinyl-benzoësäure V. Meyer, H. Weil 2 1283.
- Triphenyl-phosphat, Bild. aus Phenol u. POCl<sub>3</sub>, Eig., Anal. W. Autenrieth 2 2372.
- Triphenyl-wismuth, Einw. von J u. von HgCl<sub>2</sub> in alkoh. Lsg., Bild. aus seinem Dichlorid, Verh. gg. Salpeterschwefelsäure A. Gillmeister 3 2843.
- Triphenylwismuth-dichlorid, Einw. von KJ, Verh. gg. Salpeterschwefelsäure A. Gillmeister 3 2843.

- Triphenylwismuth-dinitrat, Nitrit. *A. Gillmeister* 3 2845.
- Tripropyl-acetaldehydammoniumchlorid, Bild., Eig., Anal., Au- u. Pt-salz *R. Stoermer, F. Prall* 2 1511.
- Tripropyl-glykocoll s. Propyl-betaïn.
- Tris-cyclo-trimethylenbenzol, Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew., Constitut., Oxydat. *O. Wallach* 1 1094.
- Trithiänyl-methan, Bild., Eig., Anal. *A. Nahke* 2 2038.
- Tri-*o*-tolyl-Wismuth, Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2846.
- Tri-*p*-xylyl-Wismuth, Bild., Eig., Anal. *A. Gillmeister* 3 2847.
- Tri-*p*-xylyl-Wismuth-dibromid, Bild., Eig., Einw. von Alkohol *A. Gillmeister* 3 2847.
- Tri-*p*-xylyl-Wismuth-dichlorid, Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkohol *A. Gillmeister* 3 2847.
- Tropäolin 000 s. Benzol-azo-*a*-naphthol-sulfosäure.
- Tropan, Bezeichn. für Hydrotropidin bez. *N*-Methyl-tropanin *R. Willstätter* 3 2692.
- Tropanin, Bezeichn. als Nor-Tropan *R. Willstätter* 3 2693.
- Tropanol, Bezeichn. für Tropin bez. *N*-Methyltropolin *R. Willstätter* 3 2693.
- Tropanon, Bezeichn. für Tropinon bez. *N*-Methyl-troponin *R. Willstätter* 3 2693.
- Tropantrion-Diphenylhydrazon, Bild., Eig., Anal., Acetat, Verb. mit  $\text{CHCl}_3$  *R. Willstätter* 3 2687, 2708.
- Tropen, Bezeichn. für Tropidin bez. *N*-Methyl-tropenin *R. Willstätter* 3 2693.
- Tropidin, Bezeichn. als Tropen, Constitut. *R. Willstätter* 3 2693, 2695.
- Tropigenin, Bezeichn. als Nor-Tropanol *R. Willstätter* 3 2693.
- Tropin, Constitut., Pyrrolk. *R. Willstätter* 1 732; Constitut. *ders.* 3 2679, 2689; Bezeichn. als Tropinol *ders.* 3 2693.
- pa*-Tropin, Constitut. *R. Willstätter* 3 2692.
- Tropinon, Condensat. mit Benzaldehyd, Constitut., Pyrrolk. *R. Willstätter* 1 731, 734; Einw. von Aldehyden, Oxalester, Amylnitrit, Diazobenzolchlorid, Nachweis d. Gruppe  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$  im Tropinon, Constitut. *R. Willstätter* 3 2681, 2692; Bezeichn. als Tropanon *ders.* 3 2693.
- Tropinon-dioxalsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *R. Willstätter* 3 2684, 2714.
- Tropinon-monooxalsäureäthylester, Bild., Eig., Anal., Constitut., Pt-salz, Chlorhydrat, Einw. von Amylnitrit +  $\text{HCl}$ , Ueberf. in Tropinon-dioxalsäureäthylester *R. Willstätter* 3 2684, 2710.
- Tropinsäure, Constitut., Discussion d. Formeln von Morling u. Ladenburg *R. Willstätter* 1 709; Constitut., Pyrrolk. *ders.* 1 733; Constitut. *ders.* 3 2691, 2693.
- Tropolin, Bezeichn. als Nor-Tropanol *R. Willstätter* 3 2693.
- Trypsin-lösung, Darst., Verdauung von Casein *F. Röhmman* 2 1978.
- Turbine s. Laboratoriumsturbine.
- Tyrosin, Bild. bei d. Zers. von Fibrin dch. Streptococcen, Eig., Anal. *O. Emmerling* 2 1864; Bild. bei d. Verdauung von Casein dch. Trypsin *F. Röhmman* 2 1979; Bild. aus d. Proteinstoffen aus Diastasepräparaten *A. Wróblewski* 2 2293; Einw. von Benzaldehyd in alkal. Lsg. *E. Erlenmeyer jun.* 3 2897; Bild. aus Benzoylamino-*p*-oxyzimmtsäure *E. Erlenmeyer jun., J. T. Halsey* 3 2981.
- Tyrosin-äthylester, Bild., Eig. d. Chlorhydrats *F. Röhmman* 2 1979.

## U.

- Ueberschwefelsäure, Zur elektrolyt. Bild. d. — *F. Richarz* 2 1826.
- Ueberuransäure, Constitut., Darst. u. Anal. von Salzen, Spalt. in  $H_2O_2$  (bez. Metallhydroxyde) u.  $UO_4$ , Verh. gg.  $CO_2$  *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2902.
- Universalapparat f. d. techn. Gasanalyse *O. Bleier* 1 697.
- Umsetzungsgeschwindigkeit d. prim. Amine mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2775; Einfl. d. Seitenketten auf die Vertheil. d. — im Benzolring *ders.* 3 2966.
- Umwandlung, Gegenseit. — opt. Antipoden *P. Walden* 3 3146.
- Unterphosphorige Säure, Verwend. in d. qualitativ. u. quantitativ. Analyse *L. Vanino, F. Treubert* 2 1999; *L. Vanino* 2 2001.
- Untersalpetrige Säure, Bild. aus  $N_2O_3$  u.  $NH_3 \cdot OH$  in methylalkoh. Lsg. u. aus Nitrosohydroxylaminen (Dimethyl-nitroso-oxy-harnstoff), Constitut., Bez. als *i*-Nitramid *A. Hantzsch* 2 2356.
- Untersuchungen, Dynam. — üb. d. Bild. d. Azofarbstoffe *H. Goldschmidt, A. Merz* 1 670; *H. Goldschmidt, F. Buss* 2 2075.
- Uramil, Bild. aus Alloxan u. Methylamin *E. Fischer* 1 562.
- Urannitrat, Ueberf. in überurans. Salze *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2903.
- Uranyl nitrat, Einfluss auf d. opt. Drehung *P. Walden* 3 2889.
- Usninsäure, Vork., Formel, Ident. mit  $\beta$ -Usninsäure u. Cladoninsäure, Verh. bei d. Destillat. *O. Hesse* 1 357.
- $\beta$ -Usninsäure, Erkenn. als Gemisch von Usninsäure u. Atranorinsäure *O. Hesse* 1 358.

## V.

- Valeraldehyd, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- n*-Valeriansäure, Bild. aus Sedanon- u. Sedanol-Säure, Anal. d. Ag- u. Ca-Salzes *G. Ciamician, P. Silber* 2 1426, 1431.
- Valeriansäure-äthylester, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- Valeriansäuren, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 945.
- o*-Valeryl-*d*-tetrahydrobenzoesäure s. Sedanosäure.
- Vanillin, Verh. gg. verd. alkoh. Salzsäure *E. Fischer, G. Giebe* 3 3059.
- Verb.  $As_4S_3$ , Verh. bei hoher Temp., DD. *E. Szarvasy, C. Messinger* 2 1345.
- Verb.  $(C_2H_2N_3O_2)_x$  (Hydrazioxalyl von Curtius (?)), Bild. beim Erhitzen von Semioxamazid bez. dessen Harnstoff, Eig.,  $NH_4$  u. Ag-Salz, Anal. d. letzteren *W. Kerp, K. Unger* 1 588.
- Verb.  $(C_2H_2O)_x$  (Säure aus  $\beta$ -Methylbenzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester u. KOH), Eig., mögl. Ident. mit *i*-Dehydracetsäure *O. Unger, G. Graff* 3 2398.
- Verb.  $C_9H_8NO_2$  (Base), Bild. dch. Oxyd. von Spartein, Anal. d. Pikrates *F. Ahrens* 1 200.
- Verb.  $C_7H_8N_4O$  (aus Formamid-diazoamino-formamidin), Eig. *J. Thiele, W. Osborne* 3 2868.
- Verb.  $C_4H_5N$  s. Methyl-pyriculin.
- Verb.  $C_4H_5N_3O_2$  (aus Glyoxal u. Hydroxylamin, Miolati), ist Oximinomethyl- $\beta$ -isoxazolonoxim-2 *R. Scholl* 2 1238.
- Verb.  $C_5H_7NBr_3$  (aus Tetrabromtropinon), Constitut. *R. Willstätter* 3 2696.

- Verb.  $C_5H_{10}N_2S_2$  (aus Piperazin u.  $CS_2$ ), Eig., Anal., Einw. von  $HgCl_2$  u. alkal., Pb-lsg. *W. Herz* 2 1585.
- Verb.  $C_5H_{11}N$ , Bild. zweier Basen  $C_5H_{11}N$  dch. Reduct. von Dipiperidin, Trenn. d. beid. Isomeren, Eig., Salze u. Anal. ders. *F. B. Ahrens* 1 535.
- Verb.  $C_8HN_7O_{11}$  (aus Butyl-5-trinitro-*o*-toluidin u. Salpetersäure), Eig., Anal., Alkalisalze *A. Baur-Thurgau* 1 304.
- Verb.  $C_5H_9N_3O_3$  (aus Methylglyoxal bezw. *i*-Nitrosoaceton) ist Methyl-1- $\beta$ -oximinoäthyl-3-isoxazonoxim-2 *R. Scholl* 2 1289.
- Verb.  $C_8H_{10}O_2$  s. Pentamethylen-carbonsäure.
- Verb.  $C_8H_{12}$  s. Methyl-pentamethylen.
- Verb.  $C_8H_{14}N_2O_2$  (aus Piperazin u. Formaldehyd), Eig., Anal. *W. Herz* 2 1586.
- Verb.  $C_7H_7N_3O_2$  (aus d. Verbind.  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ ), Eig., Anal., Constitut., Alkalisalze *M. Jovitschitsch* 3 2430.
- Verb.  $C_7H_{10}O$  (Keton aus *cyclo*-Methylhexanon-carbonsäure-Aethyl-ester) s. *cyclo*-Methyl-3- $\Delta^2$ -hexanon.
- Verb.  $C_7H_{10}O_4$  (Säure aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxy-adipinsäure), Bild., Eig., Anal. *Fr. Fichter, W. Langguth* 2 2053.
- Verb.  $C_7H_{12}$ , Bild. aus dem Amin  $C_7H_{13} \cdot NH_2$ , Eig., Reduct. *W. Markownikoff, Laskowsky* 1 976.
- Verb.  $C_7H_{12}O_2$  (Dimethyl-pentamethylen-carbonsäure (?), (aus kaukas. Naphta), Constitut., Ueberf. in d. Amid *W. Markownikoff* 2 1224.
- Verb.  $C_7H_{13}NO_2$  (Dimethyl-nitro-*cyclo*-pentan (?), Bild., Eig., Anal. *W. Markownikoff, Laskowsky* 1 976.
- Verb.  $C_7H_{14}$  (aus kaukas. Naphta) (Dimethyl-*cyclo*-pentan), Isolir. aus d. Fract. 91–93° der kaukas. Naphta, Nitrir. *W. Markownikoff, Laskowsky* 1 976.
- Verb.  $C_7H_{15}N$ , Amin aus d. Nitro-KW-stoff  $C_7H_{13} \cdot NO_2$ , Eig., Einw. von salpetriger Säure *W. Markownikoff, Laskowsky* 1 976.
- Verb.  $C_8H_5Br_3O$ , Bild. aus d. Nitrir.-prod. d. asymm. *m*-Tribromxylenols, Eig., Constitut. *K. Auwers* 1 759.
- Verb.  $C_8H_5Br_3O_2$  (Tribromkresotinsäure (?), Bild. Eig., Anal. *C. Liebermann, H. Voswinckel* 1 690.
- Verb.  $C_8H_7Br_3O_2$ , Bild. aus d. Nitrir.-prod. d. asymm. *m*-Tribromxylenols, Eig., Constitut. *K. Auwers* 1 759.
- Verb.  $C_8H_{10}N_2O_2$  s. Glyoximhyperoxyd-dicarbonsäure-Diäthylester.
- Verb.  $C_8H_{12}O_4$  (Lactonsäure aus der Säure  $C_8H_{12}O_5$ ), Constitut. *L. Balbiano* 2 1905.
- Verb.  $C_8H_{12}O_5$  (Säure aus Campher-säure, Methyl-2-dimethyl-3-pentanon-4-disäure (?), Ueberf. in d. Anhydrid u. d.  $\beta$ -Naphtylsäure, Ca-salz, Einw. von  $HCl$  u.  $HBr$ ,  $HCN$ ,  $POCl_3 + PCl_5$ , Constitut. *L. Balbiano* 2 1901; vgl. auch *ders.* 1 289.
- Verb.  $C_8H_{13}N_3O_3$  (aus Acetessigaldehyd, Claisen) ist Methyl-1- $\alpha$ - $\gamma$ -dioximinobutyl-isoxazon *R. Scholl* 2 1292.
- Verb.  $C_8H_{14}O_4$  (Säure aus d. Säure  $C_8H_{12}O_5$ ), Ident. mit  $\alpha, \beta, \gamma$ -Trimethylglutarsäure *L. Balbiano* 2 1905.
- Verb.  $C_9H_{10}Br_2O_2$ , Bild. aus d. Nitrir.-prod. des Dibrom-*ps*-cumenols, Eig., Anal., Constitut. *K. Auwers* 1 757.
- Verb.  $(C_9H_{12}NO_2)_x$  bez.  $C_9H_{13}NO_2$ , (Base aus *o*-Nitro-phenacetol), Eig., Anal. *R. Stoerner, H. Brockerhof* 2 1640.
- Verb.  $C_9H_{14}O_4$  (Säure aus  $\beta$ -Tanacet-ketonsäure) s.  $\beta$ -Tanacetogen-dicarbonsäure.

- Verb.  $C_9H_{15}NO_2$  (Base aus d. Mutterlaugen d. Lactomerochinen-darst.), Eig. *W. Koenigs* 2 1336.
- Verb.  $C_9H_{15}BrO_2$ , Bromid aus d. Oxyd  $C_9H_{15}O$ , Eig., Anal. *O. Wallach* 1 426.
- Verb.  $C_9H_{16}O$  (Ungesättigt. Keton aus  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Thujaketonensäure), Eig., Uebergang in Dihydro-*ps*-cumol, Condensat. mit Benzaldehyd, Semicarbazon, Ueberf. in d. ungesättigt. Alkohol  $C_9H_{16}O$  *O. Wallach* 1 424.
- Verb.  $C_9H_{16}O$ , Oxyd aus d. Glycerin  $C_9H_{17}(OH)_3$ , Eig., Anal., Ueberf. in d. Bromid  $C_9H_{15}BrO_2$  *O. Wallach* 1 426.
- Verb.  $C_9H_{16}O_4$ , Zweibas. Säure aus d. Ketonsäure  $C_{10}H_{18}O_3$ , Eig., Anal., Ag-salz *O. Wallach* 1 427.
- Verb.  $C_9H_{17}NO_2$  (Inact. Cincholoipon?), Bild. aus Oxydihydro-merochinen, Anal. d. Pt-salzes *W. Koenigs* 2 1336.
- Verb.  $C_9H_{18}N_2O_2$  (aus Phoron u. Hydroxylamin) s. Triacetondihydroxylamin-anhydrid.
- Verb.  $C_9H_{18}N_2O_2$  (aus *i*-Campherphoron u.  $NH_2.OH$ ), Constitut. *C. Harries, F. Lehmann* 3 2727.
- Verb.  $C_9H_{18}O$  (Ungesättigt. Alkohol aus d. Keton  $C_9H_{16}O$ ), Ueberf. in d. Oxyd  $C_9H_{15}O$  u. d. Glycerin  $C_9H_{20}O_3$  *O. Wallach* 1 425.
- Verb.  $C_9H_{18}O_3$  (Ketonglykol) s. Methyl-2-methylol-3-heptanon-6-ol-3.
- Verb.  $C_9H_{20}O_3$  (= Glycerin  $C_9H_{17}(OH)_3$ ) aus d. Alkohol  $C_9H_{17}.OH$ , Eig., Anal., Einw. von verd. Schwefels., Ueberf. in d. Oxyd  $C_9H_{15}O$  *O. Wallach* 1 425.
- Verb.  $C_9H_{21}NO_2$  (?) (aus Triacetonhydroxylamin), Eig., Anal. d. Ausalzes *C. Harries, F. Lehmann* 3 2737.
- Verb.  $C_9H_{23}N_4Cl_4O$  (aus Piperazin u.  $COCl_2$ ), Eig., Anal. *W. Herz* 2 1585.
- Verb.  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ , Bild. aus Oximino-anilino-essigsäure-Aethylester u.  $N_2O_3$ , Eig., Anal., Constitut., Einw. von Alkalien *M. Z. Jovitschitch* 3 2429.
- Verb.  $C_{10}H_{11}Br_3O_3$ , Bild. aus Campherchinon u. Br, Eig., Anal. *O. Manasse, E. Samuel* 3 3160.
- Verb.  $C_{10}H_{13}Br_2O_3$ , Bild. aus Campherchinon u. Br, Eig., Anal., Unterscheid. von Kipping's Dibromcamphersäureanhydrid *O. Manasse, E. Samuel* 3 3160.
- Verb.  $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$ , Säure aus Spartein, Eig., Anal. *F. Ahrens* 1 199.
- Verb.  $C_{10}H_{16}O$  (Keton aus cyclo-Methyl-3-*i*-propyl-6- $\Delta^9$ -hexenon-carbonsäure-6) s. cyclo-Methyl-3-*i*-propyl-6- $\Delta^9$ -hexenon.
- Verb.  $C_{10}H_{16}O_3$  (Ketolacton), Bild. aus Thujamenthon u.  $CrO_3$ , Eig., Anal., Oxim *O. Wallach* 1 427.
- Verb.  $C_{10}H_{16}O_3$  (Säure aus Campherchinon u. conc. Schwefelsäure), Eig., Anal., Oxim. Phenylhydrazon, Semicarbazon *O. Manasse, E. Samuel* 3 3157.
- Verb.  $C_{10}H_{17}NO_2$ , Bild. von isom. Vorbb. — bei d. Einw. von  $NH_2.OH$  auf *i*-Aminocampher, Eig., Anal., Constitut. *F. Tiemann* 1 329.
- Verb.  $C_{10}H_{18}O_3$  (Ketonsäure aus Thujamenthon), Eig., Anal., Semicarbazon, Oxydat. zur Säure  $C_9H_{16}O_4$  *O. Wallach* 1 427.
- Verb.  $C_{10}H_{22}N_3O$ , Base aus käufl. Amylalkohol, Harnstoff, Chloroplatinat u. Anal. ders. *E. Bamberger, A. Löhner* 1 229.
- Verb.  $C_{11}H_{18}BrNO_2$  (aus *N*-Aethyldibrom-merochinenäthylester), Eig. d. HBr-salzes *W. Koenigs* 2 1337.
- Verb.  $(C_{12}H_4O_3)_x$ , Bild. aus d. Kupferacetylid  $(C_{12}H_4O_3Cu_2)_x$  bzw.  $(C_6H_7OCu_2)_x$ , Eig. *H. G. Süderbaum* 1 763.
- Verb.  $C_{12}H_{11}N_5O_4$  (aus Methyl-1-oximinoceto-3-isoxazonoxim-2 u.

- Diazobenzolchlorid), Bild., Eigsch., Anal., Constitut. *R. Scholl, M. Baumann* 2 1305.
- Verb.  $C_{12}H_{13}NSO_2$  ( $\beta$ -Methylbenzoparathiazin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester(?), Bild., Eig., Anal., Ueberf. in Phenylendiazosulfid. Einw. von Phenylhydrazin, Zers. dch. KOH *O. Unger, G. Graff* 3 2396.
- Verb.  $C_{12}H_{14}N_4O_4$  (aus Methyl-1-oximinoaceto-3-isoxazoloxim-2 u. Anilin), Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. Scholl, M. Baumann* 2 1304.
- Verb.  $C_{12}H_{17}N$  (Base aus  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylpyrrol), Eig., Anal., Pikrat, Pt-salz *C. U. Zanetti, A. Cimatti* 2 1588.
- Verb.  $C_{12}H_{20}O_3$  (Säure aus Sedononsäure), Eig., Anal. d. Ag-salzes *G. Ciamician, P. Silber* 2 1426.
- Verb.  $C_{12}H_{22}$ , Bild. aus Hexamethylenjodid u. HJ, Anal., Eig. *N. Zelinsky* 1 388.
- Verb.  $C_{13}H_{10}N_2SO_4$  (aus *o*-Diazobenzoësäure u. Benzolsulfinsäure), Darst., Eig., Anal., Molekul.-Gew., Constitut., Verh. gg. Wasser u. Alkalien *A. Hantzsch, M. Singer* 1 316.
- Verb.  $C_{13}H_{15}NO_2$  (Acridinderivat aus Methylenbishydroresorcin bez. dessen Anhydrid), Eig., Constitut., Ueberf. in Acridin *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1803.
- Verb.  $C_{13}H_{16}O_2$  ( $\beta$ -Diketon) s. Trimethylacetyl-benzoyl-methan.
- Verb.  $C_{13}H_{16}O_5$  (Monoketonsäure aus Methylenbishydroresorcin) Eig., Constitut. *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 1803.
- Verb.  $C_{13}H_{20}N_2O_2$  (aus Benzalpinakolin u. Hydroxylamin) Eig., Anal., Constitut. *D. Vorländer, F. Kalkow* 2 2270.
- Verb.  $C_{14}H_8O_2$  (Phenol) = Morphenol *E. Vongerichten* 3 2439.
- Verb.  $C_{14}H_{10}O_3$  (Farbstoff von Bourquin), Bild. aus Salicylaldehyd u. sublimirt.  $FeCl_3$ , Eig., Anal. *M. Nencki, E. Stoerber* 2 1772.
- Verb.  $C_{14}H_{10}Br_2N_2O_2$  (Dibromglyoxim-*N*-phenyläther), Mol.-Gew. *H. v. Pechmann* 3 2463.
- Verb.  $C_{14}H_{12}N_2O_2$  (aus Diazomethan u. Nitrosobenzol) s. Glyoxim-*N*-phenyläther.
- Verb.  $C_{14}H_{12}N_2S_2$  od. Verb.  $C_{14}H_{14}N_2S_2O$  vgl. *o*-Aminophenylthio- $\mu$ -methyl-benzothiazol *O. Unger, G. Graff* 3 2399.
- Verb.  $C_{14}H_{13}N_4Cl$  (aus Formazylmethan) Bild., Eig., Anal. *E. Wedekind* 3 2998.
- Verb.  $C_{14}H_{17}N_6O_3$  (aus Methyl-1-oximinoaceto-3-isoxazoloxim-2 u. Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Bild., Eig., Anal., Constitut. *R. Scholl, M. Baumann* 2 1305.
- Verb.  $(C_{14}H_{19}N_3O_3)_x$  (aus Oximinoanilino-essigsäure-Äthylester und  $N_2O_3$ ) Eig., Anal. *M. Z. Jovitschitsch* 3 2431.
- Verb.  $(C_{15}H_9BrO_2)_2(?)$  (aus Brommorphenol-methyläther u.  $CrO_3$ ), Eig., Anal., Constitut. *E. Vongerichten* 3 2440.
- Verb.  $C_{15}H_{11}NO$  (aus Bromessigsäure u. Diazobenzolchlorid) Eig., Anal., Mol.-Gew. *E. Wedekind* 3 2996.
- Verb.  $C_{15}H_{11}NO$  (aus Chloroessigsäure u. Diazobenzolchlorid), Eig., Anal. *E. Wedekind* 3 2996.
- Verb.  $C_{15}H_{13}O_5$  (aus Dimethoxyketcumaran u. Furfurol), Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2155.
- Verb.  $C_{15}H_{14}N_2O_3$  (Phenoxazin-Derivat) Bild., Eig., Anal., Mol.-Gew.,  $OCH_3$ -bestimm. *F. Henrich* 1 1107.
- Verb.  $C_{14}H_{14}N_2O_4$  (aus Methylbenzyliden-isoxazon), Bild., Eig., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1338.
- Verb.  $C_{15}H_{20}O_3$  ( $\beta$ -Ketonsäure) s.  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -trimethylacetyl-buttersäure.

- Verb.  $C_{15}H_{20}O_4$  (Formaldehyd-verb. aus Hydroorcio) s. Methylenbishydroorcio.
- Verb.  $C_{15}H_{21}NO_3$  (Oximsäure aus  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -trimethylacetyl-buttersäure u.  $NH_2.OH$ ), Eig., Anal. *D. Vorländer, E. Kalkow* 2 2271.
- Verb.  $C_{15}H_{21}$  (Terpen), Isclir. aus d. hochsiedend. Bestandtheilen u. d. Nachlauf d. Destillat. d. Sellerieöles, Eig. *G. Ciamician, P. Silber* 1 496.
- Verb.  $C_{15}H_{21}N_2$ , Base aus Dioxy-sparteiu, Salze u. Analysen ders. *F. Ahrens* 1 196.
- Verb.  $C_{15}H_{24}N_2O_4$ , Säure aus Spartein und Oxysparteiu, Anal. d. Ba-Salzes *F. Ahrens* 1 197, 199.
- Verb.  $C_{16}H_{11}NO_2$  (aus Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd u. Anilin), Eig. *H. Wichelhaus* 2 2202.
- Verb.  $C_{16}H_{13}N_2O_2$  [aus Benzoylformoin und Hydroxylamin (Söderbaum, Abenius)] ist (wahrscheinlich) Phenyl-3-oximinobenzyl-1-oxo-3-isoxazol *R. Scholl* 2 1290.
- Verb.  $C_{16}H_{13}O_5$  (aus  $\alpha$ -Naphthochinon u. Pyrogallol), Eig., Anal. *S. Blumenfeld, P. Friedländer* 2 1464.
- Verb.  $C_{16}H_{13}N_3O_3$  [aus Phenylglyoxal u. *i*-Nitroso-acetophenon, (Müller u. v. Pechmann, Scholl)] ist Phenyl-1-oximinobenzyl-3-isoxazoloxim-2 *R. Scholl* 2 1291.
- Verb.  $C_{16}H_{20}O_3$  (Phenol), Vork. im Sellerieöl, Eig., Anal. *C. Ciamician, P. Silber* 1 495.
- Verb.  $C_{16}H_{20}N_6O_6$  (Anhydrid d. Nitro-malonyldiäthylharnstoffsaure) (aus Malonyldiäthylharnstoff), Bild., Eig., Anal., Constat. *K. Sembritzki* 2 1820.
- Verb.  $C_{17}H_{14}O_4$  (aus Dimethoxy-ketocumarin u. Benzaldehyd) (Dimethyl-chrysin(?)), Bild., Eig., Anal., Vergleich mit einem aus Tectochrysin erhalt. Prod. *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2154.
- Verb.  $C_{17}H_{20}N_4O_2$  (aus *p*-Tolyl-1-pyrazolidon-3,5 u. *p*-Tolylhydrazin), Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1023.
- Verb.  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  (aus *o*-Tolachinolin), Eig., Anal., Ueberf. in Nicotinsäure *A. Edinger* 3 2419.
- Verb.  $C_{18}H_{14}O_6$  (aus Dimethoxy-ketocumarin u. Piperonal), Bild., Eig., Anal. *P. Friedländer, L. C. Schnell* 2 2154.
- Verb.  $C_{18}H_{17}N_3O_3$  (aus Benzoylessigaldehyd, Claisen), Constat. *R. Scholl* 2 1292.
- Verb.  $C_{18}H_{18}N_2O$  (aus Aminoäthyl-Phenyl-Keton), Bild., Eig., Anal. *L. Behr-Bregowski* 2 1524.
- Verb.  $C_{18}H_{20}N_6O_7$  (Addit. Verb. von Mono- u. Di-Acetyl-*o*-nitro-*p*-phenylendiamin), Bild., Eig., Anal. *C. Bülow, E. Mann* 1 985.
- Verb.  $C_{19}H_{14}N_4O_4$  (aus Phenyl-1-pyrazolidon-3,5 u.  $CHCl_3$ ), Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1019.
- Verb.  $C_{20}H_{12}N_2O_5$  (aus Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd u. Hydroxylamin), Eig., Anal. *H. Wichelhaus* 2 2202.
- Verb.  $C_{20}H_{15}NS_2O_8 + H_2O$ . Darst. dch. Einw. von salpetrig. Säure auf Naphthol-2-sulfosäure-6, Eig., Anal., Reduct., Einw. von Anilin *R. Nietski, T. Knapp* 1 188.
- Verb.  $C_{20}H_{15}N_3O$  s. *N*-Phenyl- $\beta$ -phenylamino-2-keto-4-dihydrochinazolin.
- Verb.  $C_{20}H_{16}N_4$  (oder  $C_{20}H_{14}N_4$ ), (Fluorindin), Bild., Eig., Anal., Salze, Acetylverb. *O. Fischer, C. Giesen* 3 2492.
- Verb.  $C_{20}H_{17}N_3O_2$  (Base aus Phenyl-*m*-nitrophenylbenzoylamidin), Eig., Anal., Zus.-setz. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1786.
- Verb.  $C_{20}H_{17}N_3O_7$  (aus *i*-Nitroso-homoacetopiperon, Angeli), Constat. *R. Scholl* 2 1291.
- Verb.  $C_{20}H_{18}N_4$  (oder  $C_{20}H_{16}N_4$ ), (Indulin aus Aposafuranin u. Äthylendiamin), Eig., Anal., Salze,

- Oxydat. zu einem Fluorindin *O.*  
*Fischer, C. Giesen* 3 2491.
- Verb.  $C_{20}H_{18}N_4O_{10}$  (aus *p*-Phenoxy-essigsäurehydrazin u. dioxyweins.  $N_2$ ), Bild., Eig., Anal. *C. C. Howard* 2 2104.
- Verb.  $C_{21}H_{19}NO_5$ , Darst. aus Curcumin u.  $NH_2(OH)$ , Eig., Anal. *G. Ciamician, P. Silber* 1 194.
- Verb.  $C_{22}H_{22}N_4O_3$  (aus Diacetyl-fumarsäure-äthylester), Bild., Eig., Anal. *C. Paal, F. Härtel* 2 1994.
- Verb.  $C_{22}H_{22}NO_2 + \frac{1}{2} H_2O$  (Diphenyltetrahydro- $\gamma$ -pyron-derivat aus Tropinon u. Benzaldehyd), Eig., Anal., Jodmethylat, Constitut. *R. Willstätter* 3 2681, 2718.
- Verb.  $C_{22}H_{18}N_2O_3$  (Chinoxalin aus Thebaolchinon u. *o*-Toluyldiamin), Bild., Eig., Anal. *M. Freund, E. Gübel* 2 1392.
- Verb.  $C_{24}H_{11}N_3Cl_{19}$  (aus Dimethylanilin u.  $NCl_3$ ), Eig., Anal., Bezieh. zum Tetraphenylhydrazin *W. Hentschel* 3 2648.
- Verb.  $C_{24}H_{20}N_2$  (Base aus Phenyl- $\beta$ -naphthylbenzylamidin u.  $CH_3J$ ), Eig., Anal. *H. v. Pechmann, B. Heinze* 2 1784.
- Verb.  $C_{24}H_{25}NO_6$  (aus Thebenin u. Essigsäureanhydrid), Bild., Eig., Anal., Einw. von Alkali, Na-äthylat u. verd. Schwefelsäure *M. Freund, H. Michaels* 2 1376.
- Verb.  $C_{25}H_{20}N_2O_4$  (Chinoxazolin aus Acetylthebaolchinon u. *o*-Toluyldiamin), Bild., Eig., Anal. *M. Freund, E. Gübel* 2 1391.
- Verb.  $C_{26}H_{16}N_3O_4$  (aus Di- $\beta$ -naphthochinonoxyd u. Phenylhydrazin), Eig., Anal. *H. Wichelhaus* 2 2202.
- Verb.  $C_{26}H_{20}N_4$  s. *N*-Phenyl-3-phenylimino-4-phenylamino-2-dihydrochinazolin.
- Verb.  $C_{25}H_{25}N_5O_6$  (aus Phenyl-1-pyrazolidon-3,5 u.  $CHCl_3$  in alkal. Lsg.), Eig., Anal. *Th. Asher* 1 1019.
- Verb.  $C_{28}H_{33}N_3O_4$  (?) (aus Di-*i*-nitroso-tropinon-chlorhydrat u. Phenylhydrazin) Eig., Anal. *R. Willstätter* 3 2707.
- Verb.  $C_{28}H_{30}N_{10}O_5$  (aus Di-*i*-nitroso-tropinon u. Phenylhydrazin). Eig., Anal. *R. Willstätter* 3 2706.
- Verb.  $C_{32}H_{23}N_3S_2O_6 + H_2O$ , Darst. dch. Einw. von Anilin auf d. Verb.  $C_{20}H_{13}NS_2O_6 + H_2O$ , Eig., Anal. *R. Nietski, T. Knapp* 1 189.
- Verb.  $C_{32}H_{30}N_8$ , Azin aus Tetramethyldiamino-benzidin u. Nitrosodimethylanilin, Eig. d. Salze *E. Noetling, E. Fourneauz* 3 2945.
- Verbindungen, Complexe anorgan. —, Anwend. d. chem. Gleichgewichtslehre auf — *W. Meyerhoffer* 2 1904.
- Verbindungen, Cyclische, Einw. von  $HJ$  auf — bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1214.
- Verbindungen, Organische, mit anorgan. Radikalen, Allgemeines üb. organ. Se-, Te, Sb- u. Bi-Verbb. *A. Michaelis* 3 2821.
- Verbrennung, Fractionirte — eines Gemisches von  $H$ ,  $CO$  u.  $CH_4$  *F. Haber, A. Weber* 1 145; s. a. Elementaranalyse.
- Verkettungen, Studien über — *C. A. Bischoff* 1 487; 2 2303, 2310, 2315; 3 2464, 2469, 2476, 2760, 2764, 2769, 2926, 3169, 3174, 3178.
- Vesuvium s. Bismarckbraun.
- Vinylamin, Einw. von  $H_2S$  *S. Gabriel, G. Eschenbach* 3 2497.
- Vinyl-brenzcatechin (Dioxy-3,4-styrol), Bild. aus Kaffeesäure, Eig., Ueberf. in Brenzcatechin *H. Kunz-Krause* 2 1618.
- Vinyliden, Bezeichn. für  $CH_2:C$  *H. v. Pechmann* 3 2792 Anm.

- Vinyliden-oxanilid (Methylen-diphenyl-diketo-tetrahydroglyoxalin, Darst., Eig., Anal., Spalt. in Oxalsäure u. symm. Diphenyl-äthylamidin, Einw. von Br *H. v. Pechmann* 3 2791, 2878.
- Vulpinsäure, Vork. *O. Hesse* 2 1986.
- W.**
- Wachs, Chinesisches s. Insecten-Wachs.
- Wärmetönungen, Racemie u. — beim Vermischen von Flüssigkeiten *A. Ladenburg* 1 485.
- Wasser, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 941.
- Wasserdampf, Einw. d. dunklen elektr.-Entlad. auf Gemische von — mit CO, CO<sub>2</sub> u. N *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Einw. eines Gemisches von Cl u. — auf glühende Kohle *A. Naumann, F. Mudford* 1 347.
- Wasserstoff, Atomrefract. *J. Traube* 1 42; Einw. d. dunklen elektr. Entlad. auf Gemische von — mit CO, CO<sub>2</sub> u. CS<sub>2</sub> *S. Losanitsch, M. Jovitschitsch* 1 136; Zeitlicher Verlauf d. Oxydat. dch. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., Ag-Nitrat u. -Oxyd *V. Meyer, E. Saam* 2 1936, 1939.
- Wasserstoffsuperoxyd, Verwend. ind. qualitativ. u. quantitativ. Analyse *L. Vanino, F. Treubert* 2 1999, 3 2808; *L. Vanino* 2 2001; Einw. auf Tetrahydrochinolin u. Tetrahydro-*i*-chinolin *E. Maass, R. Wolfenstein* 2 2189; Bild. aus übererans. Salzen, Einw. auf (NH<sub>4</sub>)OH u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. OH *P. Melikoff, L. Pissarjewski* 3 2902.
- Wasserstrahlgebläse, Neues — *J. Wetzel* 1 538.
- Wasserstrahlluftpumpe, Neue — *J. Wetzel* 1 537.
- Weinsäure, Verh. gg. Formaldehyd *K. Weber, B. Tollens* 3 2518; Einw. von PCl<sub>5</sub>, Bild. von Phosphorweinsäurechloriden *P. Walden* 3 2886; Vergrößer. d. opt. Dreh. dch. alkal. Uranylsalzlsgg. *ders.* 3 2890, 2894.
- Weinsäure-monomethylester, Vergrößer. d. opt. Dreh. dch. alkal. Uranylsalzlsgg. *P. Walden* 3 2891.
- Wismuth, Trenn. von d. Edelmetallen dch. unterphosphor. Säure u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *L. Vanino* 2 2002.
- Wismuth-Natrium, Einw. von *o*-Bromtoluol, Brom-*p*-xylo!, *p*-Bromcumol, *p*-Bromanisol u. *p*-Bromphenetol *A. Gillmeister* 3 2846.
- Wismuthoxychlorid, Vorh. gg. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1916.
- Wismuthoxyd, Verh. gg. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1916.
- Wismuthverbb., Aromat., vgl. *A. Gillmeister* 3 2843.
- Wismuthsäure, Einw. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1916.
- X.**
- Xanthin s. Dioxy-2,6-purin.
- asymm. m*-Xylenoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o-p*-Dimethylcumaron *R. Stoermer, Schröder* 2 1708, 1709.
- asymm. o*-Xylenoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal. *R. Stoermer, Schröder* 2 1707.
- p*-Xylenoxyl-acetal, Bild., Eig., Anal., Ueberf. in *o-m*-Dimethylcumaron *R. Stoermer, Schröder* 2 1708, 1709.
- asymm. m*-Xylenoxyl-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon *R. Stoermer, Schröder* 2 1708.
- asymm. o*-Xylenoxyl-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal., Oxim, Phenylhydrazon, Semicarbazon *R. Stoermer, Schröder* 2 1707.

- p*-Xylenoxyl-acetaldehydhydrat, Bild., Eig., Anal, Oxim, Semicarbazon *R. Stoermer, Schröder* 2 1708.
- m*-Xylidin, Verkett, mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern *C. A. Bischoff* 3 2476.
- Xylidino, Geschw. d. Umsetz. mit Bromallyl *N. Menschutkin* 3 2972.
- $\alpha$ -*m*-Xylido-buttersäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2476.
- $\alpha$ -*m*-Xylido-*i*-buttersäureäthylester, Bild., Eig. *C. A. Bischoff* 3 2477.
- $\alpha$ -*m*-Xylido-propionsäureäthylester, Bild., Eig., Anal. *C. A. Bischoff* 3 2476.
- m*-Xylol, Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1218; Nachweis in d. Druckdestillaten d. Thrans— *C. Engler, Th. Lehmann* 2 3668; Nachweis in Cracking-Oelen *C. Engler, H. Grüning* 3 2917.
- o*-Xylol, Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1218.
- p*-Xylol, Einw. von HJ bei hoher Temp. *W. Markownikoff* 2 1218.
- p*-Xylol-diazoniumchlorid, Drittelsaures —, Darst., Eig., Anal. *A. Hantsch* 1 1155.
- Xylole, Absorpt. elektr. Schwingung. *P. Drude* 1 944.
- p*-Xylo-*p*-oxy-benzylalkohol, Einw. von Br *K. Auwers* 1 753.
- Xylosazon, Bild. aus Lyxose, Eig., Anal. *A. Wohl, E. List* 3 3106.
- Xylose, Einw. d. Bacillus mycoides *O. Emmerling* 2 1870.
- Xylyl-succinimide, Geschw. d. Zers. dch NaOH (*Miolati, Lotti*) *N. Menschutkin* 3 2971.
- Y.**
- Ytterbium, Litt. über — *Cl. Winkler* 1 12.
- Z.**
- Zimmtaldehyd-Aethylenthionaminsäure, Bild., Eig., Anal. *A. Michaelis, P. Graetz* 1 1013.
- Zimmtaldehyd-methylisoxazon (Methyl-cinnamylidenisoxazon), Bild., Anal., Anal. *R. Schiff, M. Betti* 2 1339.
- Zimmtaldehyd-Semioxamazon, Bild., Eig. *W. Kerp, K. Unger* 1 590.
- Zimmtsäure, Bild. aus  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -milchsäureamid *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1129.
- Zimmtsäure-äthylester, Einw. von Schwefel *E. Baumann, F. Fromm* 1 115.
- Zimmtsäurenitril, Reduct. zu  $\gamma$ -Phenyl-Propylamin *S. Gabriel, G. Eschenbach* 1 1128.
- Zink, Trenn. von Cu mittels Acetylen *H. G. Söderbaum* 1 903.
- Zinkäthyl, Einw. auf Phenyljodidchlorid *A. Lachmann* 1 887.
- Zinkalkyl-synthesen, Verwerth. zu Constitutionsbestimm. *D. Forländer, F. Kalkow* 2 2268 Anm.
- Zinksalze (Chlorat, Jodat, Nitrat), Löslichk. in W. von 18°, spec. Gew. d. gesätt. wss. Lsg., *F. F. Mylius, R. Funk* 2 1718, 1720.
- Zinkstaub als oxydir. Agens in Ggw. von Eisessig *O. Aschan* 1 657.
- Zinksulfat, Hydrolyse *H. Ley* 2 2194.
- Zinnhydroxyd, Verh. gg. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1915.
- Zinnhydroxydul, Einw. von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *C. Reichard* 2 1915.
- Zucker, Gesetz d. Contract. beim Lösen von Zucker in Wasser *A. Wohl* 1 455; Absorpt. elektr. Schwingung. in wss. Lsg. *P. Drude* 1 963; Spalt. dch. d. Bacillus mycoides *O. Emmerling* 2 1670; Verh. geg. KMnO<sub>4</sub> *H. v. Feilitzen, B. Tollens* 3 2581.
- Zuckerarten, Theorie d. Bild. in d. Pflanzen *O. Piloty* 3 3168.

<p>Zymase, Darst., Wirk. <i>E. Buchner</i> I 120: Beweise f. d. Existenz d. — ders. I 1112; Natur d. —, Einw. von HCl <i>E. Buchner, R. Rapp</i> 3 2671; Natur d. — <i>R. Neumeister</i></p>	<p>3 2963; vgl. a. Gährung, alkoh., ohne Hefezellen. Zuckerfabriks-Schlempekohlen, Seltene Aschenbestandtheile aus — <i>E. O. v. Lippmann</i> 3 3037.</p>
--	--



1897.

Bibliothek

der

Deutschen chemischen Gesellschaft.



## Katalog No. XIII

in drei Abtheilungen:

Abtheilung I: *Sämmtliche*, von der Gründung der Gesellschaft im Jahre 1867 bis Ende 1897 eingelaufenen periodischen Schriften.

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| • II: Lehrbücher und grössere Werke.             | } Zuwachs<br>im Jahre 1897. |
| • III: Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc. |                             |

### I. Periodisch erscheinende Schriften.

Kat.-Nummer.

166. Agricultural Experiment Station of the Rhode Island Agricultural School, Kingston. Wash. County, Rh. Is. Bull. I (March — Dec. 1889) nebst I Annual Report (1889) Providence 1889.
69. Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung, herausgegeben von H. Grothe. Jahrg. 1—2, 1878—74 und 7—12, 1879—84. Berlin.
3. Almanach der Königl. Bayrischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München.
67. American Chemical Journal, edited by I. Remsen. Vol. 1—19 (1879—97). Baltimore.
4. American Chemist, vol. 1—7. July 1870—77. New York.
413. American (The) Journal of Science. Edit. James D. and S. Dana & B. Silliman (später Edward S. Dana). III series Vol. 21—56, IV series Vol. 1—4 (Whole number 121—154). 1881—97. New Haven.
5. American (The) Scientific Monthly; edited and published by Gust. Hinrichs. From July to December 1870. Iowa City, Iowa.
425. Analyst (The), including the proceedings of the „Society of public analysts“. Edit. by G. W. Wigner and J. Muter. Vol. 6—29 (1881—97). London.
8. Annalen der Landwirthschaft in den Kgl. Preuss. Staaten. Wochen-Blatt. Jahrg. 1870—78. Berlin.

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXX.

222

## Kat.-Nummer.

7. Annalen der Landwirthschaft in den Königl. Preuss. Staaten, herausg. vom Präsidium des Königl. Landesökonomie-Collegiums und redigirt von dem Generalsecretair desselben C. v. Salviati. 28.—29. Jahrg. (55.—58. Bd.). Berlin 1870—71.
79. Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von J. C. Poggendorff. Bd. 181—188.  
Dieselben fortgesetzt von G. Wiedemann. Neue Folge. Bd. 12—63 (1881—97) nebst 2 Registern. Bd. 151—180 (1874—77) und zu Bd. 1—50 (1877—98). Leipzig.  
Beiblätter z. d. A. d. Ph. u. Ch. von G. u. E. Wiedemann. Bd. 5—31. Leipzig 1881—97. Nebst Register (1—15).
100. Annales de Chimie ou Recueil de Mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent. Tome 1—96 (an III de la républ. — 1798, 1797—1815); II série, T. 1—75 (1816—1840); III série, T. 1—69 (1841—68); IV série, T. 1—40 (1864—1873); V série, T. 1—80 (1874—1883); VI série, T. 1—30 (1884—93); VII série, T. 1—12 (1897). Paris. Nebst Register (3) 1—80.
164. Annales de l'école polytechnique de Delft. I 1885 bis III 1887. Leide.
189. Annales de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. Tome I 1882. Rio de Janeiro.
75. Annali dei Regi Istituti tecnico e nautico e della R. Scuoladi costruzioni navali di Livorno. Anno 1872—78. Vol. II. Livorno 1874.
64. Annali dei Regi Istituti tecnico et di marina mercantile di Livorno. Anno 1871—72. Livorno 1873.
9. Annali della Stazione sperimentale Agraria di Udine. Anno primo 1871. Udine.
184. Annali di chimica applicata alla farmacia ed alla medicina. (G. Polli, A. Pavesi, G. Colombo.) III serie. Vol. 74—76 (1882—88). Milano. 3 Bde. Fortsetzung s. unter Annali di chimica medico-farmaceutica etc.
144. Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia (Fortsetzung von: Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica e farmaceutica). Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi. (A. Pavesi, G. Colombo. IV serie vol. 1—26 [1885—1897]. Milano.)
10. Annali scientifici dei R. Istituto Tecnico di Udine. Anno quinto 1871. Udine. 1 Bd.
11. Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique 1870—97 (86—63<sup>me</sup> année) (ohne 1874). Bruxelles.
153. Annual Report of the Board of Health. 1882. Washington.
12. Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution for the year 1889—95. Nebst Report of the National Museum. 1890 bis 1898. Washington.
180. (Annual) Report of the Commissioner (Secretary) of Agriculture for the year 1878 bis 1885, 1887, 1890. Washington.
80. Annual Report of the Department of Mines. New South Wales. For the year 1876—1879, 1881. Sidney.
154. Annual Report of the State Board of Health of Indiana. (Third) for the year 1884. Indianapolis 1884.
141. Annual Report of the United States Geological and Geographical Survey of the territories (12<sup>th</sup>): a report of progress of the exploration in Wyoming and Idaho for the year 1878. By F. V. Hayden. Washington 1883. 2 Bde. nebst Karton u. Panoramen.
142. Annual Report of the United States Geological Survey of the secretary of the interior. By J. W. Powell. 1880/81—1895/96. Washington.
179. Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. 1889—1897.

## Kat.-Nummer.

111. Anzeiger der Kaiserl. Academie der Wissenschaften. Mathem.-naturw. Klasse. XV. Jahrg. (187\*) bis XIX. Jahrg. (1889). Wien.
13. Archiv der Pharmacie. [Eine] Zeitschrift des [allgemeinen] deutschen Apothekervereins, herausgeg. vom Directorium unter Redaction von E. Reichardt [von E. Schmidt und H. Beckurts]. Jahrg. 1848 bis 1897 (Bd. 88—235) ausschliesslich der Bände 87, 88 (1844), 93, 94 (1845), 97—104 (1846/47), 107—114 (1848/50), 157 bis 158 (1861) und 169—170 (1864). Halle a/S.
194. Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de médecine expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I—V (1892 bis 1896). St. Pétersbourg.
119. Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—50 (1881—90). 1 Regstrbd. (1—20). Bonn.
117. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 18—30 (1880—92). Leipzig.
115. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 88—130 1881—92. Berlin.
116. Archiv für Physiologie (Physiol. Abth. d. Archive f. Anat. u. Physiol.). Herausg. v. E. du Bois-Reymond. Jahrg. 1881—92. Leipzig.
168. Archives de Pharmacie; dirig. par C. Crinon. I (1886). Paris. 1 Bd.
14. Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. Tome 81—64. III<sup>me</sup> période: Tome 1—24. IV série Tome 1—4. Genève 1868—97. Nebst Reg. (1846—78).
15. Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des Sciences à Haarlem. Tome 4—30. Haarlem 1869—96. (fehlt Band 17.)
104. Association Belge de Photographie sous le protectorat du Roi. Bulletin. I—III année (1874—76). Vol. I—II. Bruxelles.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Memoria della classe di scienze morale e storiche. Vol. II (1877—78). 1 Bd. — Memoria della classe dei scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I (1876—77). — Vol. 19 (1879—84). Serie IV. Vol. I—VII (1884—90).
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Transunti. Vol. I (1876—77). Vol. 2 (1877—78) bis Vol. 8 (1879—84). (Vol. 1, 2 u. 6 incompl.). Roma.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Serie quarta: Vol. I bis VII (1884/85 bis 1889/91); Serie quinta, Vol. I—VI (1892—97). Roma.
186. Australasian association for the advancement of science. Report of the 8<sup>th</sup> meeting, held at Christchurch, New Zealand 1891. Edited by Sir James Hector; 5<sup>th</sup> meeting 1893, 6<sup>th</sup> meeting 1895. Sydney.
126. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaction Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—51 (1881—92). Berlin.  
Bericht s. a. Jahresbericht.
16. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—30. Berlin 1868—97. Dazu 2 Reg.-Bde. (1—10 u. 11—20).
20. Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. I (1886) bis II (1887). VII (1893) — IX (1895). Freiburg. S. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.
18. Berichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz. Dritter bis fünfter, umfassend die Zeit vom 1. Oct. 1868 bis 31. Dec. 1874. Chemnitz. 1 Bd.
83. Bericht der Wetterauischen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 13. 12. 1873 bis 25. 1. 1879. Nebst 2 biographischen Skizzen und einem Verzeichniss in der Umgegend von Hanau vorkommender Schmetterlinge. Hanau 1879. 1 Heft  
222\*

## Kat.-Nummer.

19. Berichte (1—36) des Offenbacher Vereins für Naturkunde über seine Thätigkeit; von seiner Gründung am 6. März 1859 bis 1896. Offenbach 1860—95.
21. Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckerfabrikanten; über die am 29. Aug. 1869 in Pardubitz abgehaltene Plenarversammlung. 1 Heft. — II. Generalvers. ebendas. 26. Dec. 1869. 1 Heft. — IV. Generalvers. in Chrudim 29. Juni 1870. 1 Heft. Prag.
74. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. 1—17 (Winter-Sem. 1872 bis Sommer-Sem. 77 bis Sommer-Sem. 82), 30 und 31 (1890—1892). Würzburg. 17 Hefte in 1 Bde.
17. Berichte über die Verhandlungen der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physikalische Klasse. Bd. 19—40 (1867—1889) und Jahrgg. 1890—97. Leipzig. Nebst Registerband für 1864—1885 und Bd. I—XII, sowie Sachregister 1846—1895.
20. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. (früher: der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften etc.). Bd. 1—8. Freiburg i/B. 1855—82. Fortsetzung siehe unter: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg.
175. Bericht über die 4. (5.—9.) Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Nürnberg 1885, Würzburg 1886, München 1887, Speier 1888, Würzburg 1889, Erlangen 1890. Berlin 1886 (1887, 1889, 1890).
107. Beyträge zu den Chemischen Annalen (von Crell). Siehe unter Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre etc. etc.
52. Biedermann's Rathgeber in Feld, Stall und Haus. Jahrg. 3—18 (1877 bis 87). Leipzig.
146. Boletín de la Academia nacional de ciencias en Córdoba, Republica Argentina. Tomo 5—15, 1 (1883—93). Buenos Aires.
188. Bulletin astronomique et météorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. 1881—83. Rio de Janeiro.
78. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20 bis 35 (1875—93), 5 série T. 1—6 (1894—97); nebst Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications d. l'A. Imp. d. Sci. de St. P. depuis sa fondation. 1 partie: Publications en langues étrangères. St. Pétersbourg.
22. Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique. 38—56<sup>me</sup> année. 2<sup>me</sup> série. Tome 27—50. 3<sup>me</sup> série. Tome 1—34 (1869—97). Bruxelles. 1 Regstrbd. (1867—80).
62. Bulletin de la Société chimique de Paris. Bulletin des séances 1858 bis 60. 1 Bd. Année 1863. 1 Bd. Nouvelle série Tome 1—50 (1864—89). III série 1—18 (1897). Paris. 1 Regstrbd. (1858—74).
190. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Tome 63—67 (1893 bis 1897); Mulhouse, Paris.
71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—25 (1873—97). Rouen. Nebst 1 Kartenbd.
156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1—9 (1884 bis 95). Washington.
143. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1, 7—80, 90—134 (1883—96). (ohne 130—127). Washington.
73. Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Wirthschaftsbetrieb; herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1875—1877). Jahrg. 7 (1878) bis 26 (1897). Leipzig.
118. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Redig. v. H. K.ronecker und H. Senator. Bd. 19—29. Jahrg. 1881—91. Berlin. 11 Bde.
167. Centralblatt für Physiologie. Unter Mitwirkung d. Physiol. Gesellsch. z. Berlin hrgbn. v. Exner und Gad. Litteratur 1887—1897. Lpzg., Wien.
98. Chemical News (The) and Journal of physical science, edited by W. Crookes. Vols. 35—76 (1877—97). London.

## Kat.-Nummer.

82. Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. I. Theil: Hilfstabellen etc. Jahrg. 1—19 (1880—1897). (Ohne 1891.) Berlin. II. Theil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.
181. Chemiker-Zeitung. (Hrsgbr. u. Red. G. Krause). Jahrg. 5—21 (1881—97). Cöthen.
107. Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen von D. Lorenz von Crell. 40 Bände nebst 6 Bänden Beyträgen zu den Chemischen Annalen. Helmsüdt und Leipzig 1784—1790, Helmsüdt 1791—1804.
127. Chemische (Die) Industrie. Monatschrift, herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Emil Jacobsen. Seit 1895: O. N. Witt. Jahrg. 4—20 (1881—97). Berlin.
28. Chemisches Centralblatt für das Jahr 1856—64, 1868—69 (= Neue Folge Jahrg. 1—9, 13—14); dritte Folge Jahrg. (1870—97). Leipzig.
28. Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt. 25. Jahrg. 1854 (2 Bde.). 26. Jahrg. (1 Bd). s. a. chemisches Centralblatt.
24. Chemisch-technisches Repertorium. Herausg. von E. Jacobsen. 1862 bis 1896). Berlin. Dazu 1 Regstrbd. (1867—71).
155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—84. (Traduction.) Ottawa. Vol. I. Rapport annuel 1885.
25. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 66—125 (1868—97). Paris.
26. Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1868—89. Chemnitz. 22 Bde.
41. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—306. Jahrg. 1868—97. Augsburg.
180. Farbenindustrie (Die). Vierteljahrschrift über die Leistungen auf dem Gebiete des Steinkohlentheers etc. Hrsgbn. v. E. Börnstein. Heft I—VI (Oct. 1888 — März 1890). Berlin.
159. Fortschritt (Der). Le progrès. Internationales Centralorgan für die practische und commerciale Pharmacie etc. Redact. B. Reber. 1.—5. Jahrg. (1885—89). Genf.
187. Fortschritte der Theerfarbenindustrie und verw. Industriezweige; von P. Friedländer; I (1877—87), II (1887—90), III (1890—94). Berlin.
197. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. Organ der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angewandten Chemie. Hrsgb. von R. Emmerich (K. Goebel), A. Hilger, L. Pfeiffer, R. Sendtner. Jahrg. 1 (1894) bis 4 (1897). München.
68. Gazzetta chimica italiana. Anno 4—27 (vol. 4—26), 1874—97. Palermo.
158. Geological (The) (and Natural History) Survey of Minnesota. 1, 4, 7, 9—12<sup>th</sup> annual report (1872, 75, 78, 80—88) by N. H. Winchall. Minneapolis, St. Paul, St. Peter.
128. Geological (and Natural History) Survey of Canada. Report on 1868—66; 1870/71—82, 1886—89, 1892—93, 94, 95. Nebst Karten. Ottawa, Montreal.
197. Helfenberger Annalen 1896. Hrsgb. von Karl Dieterich. Berlin.
142. Jahrbuch der Chemie. Hrsgb. v. Richard Meyer; I.—VI. Jahrg. (1891—96). Braunschweig.
87. Jahrbuch der K. K. Seidenbau-Versuchstation in Görz, verfasst von Johann Bolle, für das Jahr 1878. Görz.
24. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt. Bd. 17—46 (1867—96). Wien.
183. Jahrbuch für Photographie und Reproductionstechnik f. d. Jahr 1890, 1898, 1896. Hrsgbn. v. J. M. Eder. Halle a. S.
150. Jahresbericht der Königl. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden. Herausgeg. von Fleck. 12. u. 18. Dresden 1884, 1898. 2 Hefte.

## Kat.-Nummer.

29. Jahresbericht (Bericht) der Les- und Rede-Halle der deutschen Studenten zu Prag. Vereinsjahr 1870/71—1873/74, 1875/76—1896. Prag.
110. Jahresbericht des akademischen naturwissenschaftlichen Vereins in Graz. Jahrg. II—IV. Graz 1876—78. 3 Hefte.
68. Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens über das V—VII Vereinsjahr 1875/76—1879/80. Wien. 3 Hefte.
70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. für das Rechnungsjahr 1872/73—1895/96. Frankfurt a/M.
79. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. Herausg. von H. Stadel. Jahrg. 1—3 (1873—75). Tübingen. 3 Bde.
137. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agriculturohemie. Begründet von Hoffmann, herausg. von Hilger. Bd. 4. Neue Folge. 1881. Berlin.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Herausg. von Liebig, Kopp, Will etc. Jahrg. 1—42 (1847—89). Nebst 2 Regstrbdn. (1847—76). Gießen (Braunschweig) 1849—95.
27. Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie von J. R. Wagner. Jahrg. 1—5, 13—32 (1855—59, 1867—86). Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Jahrg. 1887—1894/1896. Leipzig.
30. Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgeg. von Rich. Maly. 1. Bd. für das Jahr 1871. Wien 1873. 1 Bd.
81. Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Zuckerfabrikation; von C. Scheibler und K. Stammer. Jahrg. 1—4 u. 12 (1861—66 u. 1872). Breslau, Braunschweig. 6 Bde.
81. Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South-Wales. Vol. 10—27, 29 (1876—98, 1895); (ohne 17). Sydney.
132. Journal de physique théorique et appliquée; fondé par J. Ch. D'Almeida et publié par E. Bouty, A. Cornu, E. Mascart, A. Potier. Tome 10 (1881). 2 série Tome 1—10 (1882—91). 3 série Tome 1—6 (1893—97). Paris.
77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache). Bd. 7—29 (1876—97). St. Petersburg.
82. Journal für praktische Chemie, herausg. von O. L. Erdmann und Gustav Werther. Jahrg. 1853—64 (Bd. 58—93). Jahrg. 1868—69 (Bd. 103—108). 19 Bde. — Neue Folge, herausg. von H. Kolbe, resp. E. v. Meyer. Bd. 1—56. (Alte Reihe Bd. 109—164.) 1870—97. Leipzig.
2. Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—10. New-York. 1879—88. 7 Bde.
88. Journal of the Chemical Society of London. New Series Vol. 1—13 (1868—76) und 1876—97 (= Entire Series Vol. 16—70). London.
173. Journal (The) of the College of Science, Imperial University, Japan. Vol. I (1886/7), Vol. II (1888) 1—3, 5, Vol. III (1889) 1—4. Vol. IV (1890) 1—2, Vol. V (1891), Vol. VI 1—4, Vol. VII, 1, 2, 4; Vol. VIII, 1—4, IX, 1, X, 1. Tokyo, Japan.
170. Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society. For the years 1885—95. Raleigh. N. C. (seit 1898: Chapel Hill, N. C.).
162. Journal of the society of Chemical Industry. Vol. 5—17 (1885—97). Manchester.
109. Laboratory (The), a weekly record of scientific research. April to October 1867. London.
34. Landwirthschaftliche Jahrbücher, herausg. von H. v. Nathusius und C. v. Salviati, später H. Thiel. Bd. 1—6, 8—26. Berlin 1872—96. Nebst Supplement- u. Kartenbden.

Kat.-Nummer.

130. Landwirthschaftlich-chemische (Die) Versuchs-Station am Polytechnikum zu Riga. G. Thoms. 1872/73 bis 1881/82, 1886/87 bis 1889/90. Riga, Moskau, Odessa.
121. Landwirthschaftlichen (Die) Versuchsstationen. Organ für die naturwissenschaftlichen Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Hrsggb. von Friedrich Nobbe. Bd. 26—49 (1881—97). Berlin.
6. Liebig's Annalen der Chemie (= Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie). Bd. 1—298, Supplement 2—8 und 4 Registerbände (1—117, 118—164, 165—220, 221—298). Lemgo und Heidelberg 1822, Heidelberg 1823—54, Leipzig und Heidelberg 1855—92, Leipzig 1893—97.
35. Maandblad voor Natuurwetenschappen. Jaarg. 1—9 (1870/71—79). Amsterdam.
42. Marktbericht (Der). Beilage der Zeitschrift: Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie, Jahrg. 15—30. Wien 1877—87. Fortsetzung s. unter: Wochenschrift des Centralvereins etc.
86. Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris 1807—1809.
36. Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. 3—10 (1868—87), [4] I (1888) — III (1890), IV 3—5, V 2, VI — X. London, Paris.
76. Mittheilungen aus dem Verein der Naturfreunde in Reichenbach. 5. und 6. Jahrg. 1874 und 1875. Reichenbach.
37. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern aus den Jahren 1850—96. No. 167—1485. Bern.
124. Mittheilungen d. K. K. chemisch-physiologischen Versuchstation für Wein- und Obst-Bau in Klosterneuburg b. Wien. Hrgbn. v. L. Rössler. Heft V. Wien 1888.
172. Mittheilungen des technologischen Gewerbe-Museums in Wien (Section f. chemische Gewerbe). Redacteur: H. R. v. Perger. II. Folge 1885 1, 4; III. F. 1886 2—4; Neue Folge I 1887 1—4, II 1888 1, 2; III 1889 1—4; IV 1890 1—4; Jahrg. I 1891 — Jahrg. 7 1897.
38. Monatsberichte der Königl. Preuss. Academie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1868—81 und 1 Registerbd. (1869—73 umfassend). Berlin. 14 Bde. s. u. Sitzungsberichte derselben Akademie.
114. Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 1—18 (1880—97). Nebst Reg. Bd. 1—10. Wien.
39. Moniteur scientifique; fondé et dirigé par Quesneville (depuis 1890: dirigé par Schützenberger et G. Quesneville). Tome 14—47 (1872—97). Paris.
85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift for populaer Naturvidenskab, udgivet af Carl Krafft. Aargang 5—8 (1881—84). Kristiania.
40. Naturforscher (Der). Herausg. von W. Sklarek. Jahrg. 1—18, 1868 bis 1885 (ohne 5). Berlin.
171. Naturwissenschaftliche Rundschau. Jahrg. I (1886)—III (1888) incompl.
99. Oesterr.-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirthschaft. Hrsggb. vom Centralverein f. Rübenzuckerindustrie etc. 17.—26. Jahrg. (1888—97). Wien. Ist die Fortsetzung vom
99. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österreich.-ungarischen Monarchie. Jahrg. 15—25 (N. F. 6—16). Wien 1877—87. Fortsetzung s. unter: Oesterr.-ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie etc. Beilagen: Der Marktbericht und Biedermann's Rathgeber, s. diese.
174. Papers read before the New Orleans Academy of Science. Vol. I, No. 1 (1886/7); No. 2 (1887/8). Nos. 7 und 8. New Orleans.

## Kat.-Nummer.

177. Pennsylvania (The) State College Agricultural experimental station. Bulletin 1 (Oct. 87) — 6 (Jan. 89), Nos. 10 (Jan. 1890) — 19 (April 92), 21 (Oct. 92) — 28 (Jul. 94), 30, 31, 33 — 38 (Januar 1897).
122. Pharmaceutical Journal and Transactions. 1880—97. London.
133. Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Herausg. von H. Hager und K. W. Geissler. Jahrg. 23—38 (neue Folge Jahrg. 6 bis 18), 1882—97. Berlin.
128. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Red. von E. Johanson. Jahrg. 20—27 (1881—88). St. Petersburg.
129. Philosophical Magazine (The London, Edinburgh and Dublin) and Journal of Sciences. 5 Series Vol. 11—44. 1881—97. London.
181. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Vol. 179 (1888) bis 186 (1896).
66. Polytechnisches Notizblatt, herausg. u. redig. von R. Böttger. Jahrg. 29—40. Frankfurt a/M. 1874—85. 12 Bde. und 1 Registerbd.
96. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. 1, 2, 5. (Whole series 9, 10, 13), from May 1878—May 75, May 1877/78. Boston.
89. Proceedings of the American Chemical Society. Vol. 1 und Vol. 3 (ohne No. 4). New York 1876—79.
189. Proceedings of the Cambridge philosophical society. Vol. VII, (1892), VIII 1, 2, 4, 5 (1893). IX 3, 5, 6 (1894).
182. Proceedings of the chemical section of the Franklin Institute. Vol. 1 (1889). Phil. 1889.
160. Proceedings of the Colorado Scientific Society. Vol. I. 1888/84. Denver, Col.
43. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Vol. 3—20. Session 1862—87. Manchester.
95. Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow. Vol. 1—26. (1841—92). Vol. 26 u. 28 (1893—97); Index 7, Vol. 1—20. Glasgow.
103. Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 81—62 (1880—97). London.
185. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1—16. Leide. 1852—97.
193. Relatório annual do instituto agronomico do estado de São Paulo (Brazil) em Campinas 1893; pelo Director F. W. Dafert. S. Paulo. 1894.
105. Répertoire de Chimie appliquée. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger par Ch. Barreawil. Année 1860 bis 63. Paris.
108. Répertoire de Chimie pure. Compte rendu des progrès de chimie pure en France et à l'étranger par Ad. Wurtz: d'octobre 1858—61; par Ad. Wurtz et F. le Blanc: 1862. 1—4. année. Paris 1859—68.
98. Répertoire de Pharmacie et de Chimie médicale réunies. Recueil pratique dirigé par Eug. Lebaigue (später Ch. Thomas). (Nouv. série.) Tome 6 (1878) bis 12 (1884). Paris.
146. Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege. (Organ des Vereins d. analyt. Chemiker.) Bd. 2—7 (1862—87). Hamburg. Leipzig.
140. Repertorium der technischen Journal-Literatur von R. Biedermann. Jahrg. 1882 u. 83. Berlin.
112. Repertorium der technischen Literatur. Herausg. von Bruno Keri. Neue Folge, die Jahre 1854—68 umfass. 2 Bde. (A—K, L—Z). Neue Folge, die Jahre 1869—78 umfass. 2 Bde. (A—K, L—Z). Jahrg. 1874/75—1878. 4 Bde. Leipzig.
44. Repertorium (Neues) für Pharmacie. Herausg. von L. A. Buchner. Bd. 17—25 (1868—76). München. 9 Bde.  
Report etc. s. auch unter Annual Report etc.

## Kat.-Nummer.

184. Report of the first meeting of the Australasian Association for the Advancement of Science, held at Sydney, N. S. W. in Aug. and Sept. 1888. Edit. by A. Liversidge and Rob. Etheridge jr. Sydney.
102. Report of the 45th Meeting of the British Association for the advancement of sciences. London 1876.
106. Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886; 1888 bis 1892, 1894<sup>II</sup>. Harrisburg.
45. Revue de Géologie pour les années 1868 et 69 par Delesse et de Lapparent. Tome 8. Paris 1872.
47. Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger. 7<sup>me</sup> année. 1870. Paris. Siehe auch Revue scientifique.
46. Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle publiée sous la direction de Ch. Moine. 4—5<sup>me</sup> année (1872—74). 6<sup>me</sup> année (incomplet).
47. Revue scientifique (de la France et de l'étranger) (Revue Rose). Jahrgang: 1871—1897. (II série t. 1 — IV série t. 8). Paris.
144. Rivista di chimica medica e farmaceutica, tossicologia, farmacologia e terapia. Dir. da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. 1 und 2 (1888 u. 84). Torino. 2 Bde.  
Fortsetzung siehe unter: Annali di chimica medico-farmaceutica etc.
48. School Laboratory (The) of Physical science. Edited by Gust. Hinrichs. Vol. I, 1871. Vol. II, 1872 (fehlt No. 2). Iowa City, Iowa. 1 Bd. und 2 Hefte.
50. Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1868—70. 6 Bde.  
— der math.-phys. Klasse derselben Akademie. Jahrgang 1871—97, 2. Nebst Inhaltsverzeichnis von 1860—70. München.
38. Sitzungsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—97. Vergl. auch: Monatsberichte ders. Akademie.
49. Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—108, VIII. Jahrg. 1866—98. Wien. Nebst 1 Kartenbd.
51. Sitzungsberichte der medicin.-physikalischen Societät zu Erlangen. 3.—26. Heft (1870—1894) (ohne 9). Erlangen.  
Vergl. Verhandlungen derselben Gesellschaft.
157. Sprawozdania z piśmiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych. Rok III 1884. Warszawa 1886.
162. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Dir. dal Dr. J. Guareschi 1884—97. Torino.
52. Technisch-Chemisches Jahrbuch. Herausgeg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—18 (1892—96). Berlin. (Die ersten 8 Jahrg. sind als II. Theile des Chemiker-Kalenders erschienen.)
190. The technology quarterly and proceedings of the society of Arts. Vol. 7—10 (1894—97). Boston.
151. The Therapeutic Gazette. Edited by Wm. Brodie. Vol. 7, 8 (1888, 84). Detroit, Mich. 2 Bde.
88. Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 1 bis 4, 5—26 (1871—1897). Philadelphia. Nebst Index 1—10 und 11—20.
191. Transactions of the Sanitary Institute. Vol. XIII; Congress of Portsmouth; London 1898.
176. U. S. Department of Agriculture. Division of Chemistry, Bulletin No. 18, 16, 17—23, 26—35, 88. Washington 1887—98.
58. Verhandlungen der Berliner medicinischen Gesellschaft. Erstes Heft 1866. In den Jahren 1867—68. Berlin. 1 Bd.
54. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1867 bis 1897. Wien. Nebst Registerbd. für 1860—70.

- Kat.-Nummer.
65. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. V. Theil, Heft 4. Basel 1878. VI. Theil, Heft 2—4. Basel 1875—78.
55. Verhandlungen der phys.-medicin. Societät zu Erlangen. 1.—2. Heft (Mai 1865—Mai 1870). Erlangen. 1 Bd.  
Vergl. auch Sitzungsberichte derselben Gesellschaft.
168. Verhandlungen der physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 1886/7—1896/97. Berlin.
56. Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. 41—78. Versammlung. 1856 bis 96. Nebst Comptes rendus des travaux présentés à la 65 (—78)me session de la société Helvétique des sciences naturelles réunie à Linthal (Zürich, Lucerne, Genève, Frauenfeld, Solothurn, Lugano, Davos, Freiburg, Basel, Lausanne, Schaffhausen, Zürich, Zermatt 1882—96).
57. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (in Preussen). Jahrgang 47—53 (1868—74) und Jahrgang 1876—97. Berlin.
58. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1—11, 18—42, 2; (1866—66, 1868—96.) Zürich. Nebst Register. (1892).
145. Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege von G. Varrentrapp und A. Spiess. Bd. 14—24 (1882—90). 11 Bde. (Register f. 11—20.)
59. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie von Wittstein. Bd. 17—22 (1868—73). München. 6 Bde.
90. Wiadomości farmaceutyczne. Tom 5—7. Warszawa 1878—80. 3 Bde.
42. Wochenschrift des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie. 26.—35. Jahrgang (1888—1897). Wien.  
(Als Fortsetzung des Marktberichtes; s. daselbst.)
60. Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrg. 7—36. (1868—97). Wiesbaden. Nebst Registerbd. 11—21.
178. Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie. Hrsg. von Ferd. Fischer. Jahrg. 1888—97. Berlin.
188. Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausg. von G. Kriess; seit 1895 von R. Lorenz. Bd. 1—15. (1892—97). Hamburg und Leipzig.
120. Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16—35 (1880—97). München und Leipzig.
101. Zeitschrift für Chemie. Siehe unter Zeitschrift für Chemie und Pharmacie.
101. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie. Correspondenzblatt, Archiv und kritisches Journal. Herausg. von Emil Erlenmeyer. 5.—7. Jahrg. 3 Bde. Heidelberg 1862—64. In neuer Folge unter dem Titel:
101. Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesamtgebiet der Wissenschaft). Herausg. von F. Beilstein, R. Fittig, H. Habner (später auch W. Lossen und K. Birnbaum). Bd. 1—7 (der ganzen Reihe Bd. 8—14). 8 Bde. Leipzig 1865—71.
84. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Organ der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Herausg. von K. Lintner, L. Aubry. Redig. von G. Holzner. Jahrg. 8—20 (1880—97). München und Leipzig.
169. Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Unter Mitwirkg. von E. Mach und B. Schwalbe hrsg. von Fr. Poske; 1.—10. Jahrg. (1888—1897). Berlin.
195. Zeitschrift für Elektrochemie. Herausg. von W. Borchers. 2. Jahrg. 95/96 — 4. Jahrg. 97/98. Halle a/S.
161. Zeitschrift für Hygiene. Herausg. von R. Koch und C. Flügge. Bd. 1 (1886). Leipzig.

Kat.-Nummer.

91. Zeitschrift für Instrumentenkunde. Organ für Mittheilungen aus dem gesammten Gebiet der wissenschaftlichen Technik. Herausg. von Abbe etc. Redacteur: G. Schwirkus. Jahrgang 1—17 (1881 bis 1897). Berlin.
61. Zeitschrift für Krystallographie; herausg. von P. Groth. Bd. 3—29 Leipzig. 1878—97. Nebst 1 Reg.-Bd. (1—10).
165. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausg. v. W. Ostwald u. J. H. van't Hoff. Bd. 1 (1887) bis 24 (1897). Leipzig.
147. Zeitschrift für physiologische Chemie. Redig. von Hoppe-Seyler. Bd. 7—28. 1882/88—97. Strassburg. Nebst Index zu 5—8, 9—16.
149. Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausg. von C. Scheibler. Bd. 1—38 (1878—97). Nebst Regist. f. 1—20.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. von Dr. M. Névole. Jahrg. 1.—22. Prag 1876—97.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

899. Albrecht, Gust. Die Electricität. Heilbronn a/N. 1897.
904. Andés, Louis Edgar. Animalische Fette und Oele. Wien, Pest, Leipzig 1897.
856. 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.
788. Béchal, A. Traité de chimie organique d'après les théories modernes. Tome II. Paris 1897.
708. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 8. Aufl. Bd. III. Hamburg u. Leipzig 1897.
902. Bendt, Franz. Katechismus der Differential- und Integral-Rechnung. Leipzig 1896.
892. Benedikt, Rud. Analyse der Fette und Wachsarten. 8. Aufl. Hrsgbn. von F. Ulzer. Berlin 1897.
- Berlinerblau, J. s. u. Bolley u. Birnbaum.
908. Bersch, Wilhelm. Handbuch der Maass-Analyse. Wien, Pest, Leipzig 1897.
915. Bilts, Heinr. Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung. Berlin 1898.
628. Bolley, P. A. und K. Birnbaum, Handbuch der chemischen Technologie. V. Band. I. Gruppe. 7. (Schluss-)Lieferung: Neuere Entwicklung der Theerfarben-Industrie IV; von Richard Meyer und E. Gnehm. Braunschweig 1897.
- — Handbuch der chemischen Technologie. Bd. I, Gruppe 2, Abtheilung 2, Theil 3: Das Erdwachs. Ozokerit und Ceresin; Geschichte, Vorkommen, Gewinnung und Verarbeitung von Joseph Berlinerblau. Braunschweig 1897.
885. Buchner, Georg. Lehrbuch der Chemie mit besonderer Berücksichtigung des für das Leben Wissenswerthen etc. I. Theil: Chemie der Nichtmetalle und Metalle. Regensburg 1897.
874. Bulow, Carl. Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der Deutschen Patentliteratur. I. Theil: Natürliche Systematik der Azofarbstoffe. Leipzig 1897.
741. Bunge, N. Cursus der chemischen Technologie. 8. Lfrg. Kiew 1897. (Russisch.)
877. Burgmann, Arthur. Petroleum und Erdwachs. II. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1897.

## Kat.-Nummer.

797. Cannizzaro, S. Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica. Palermo 1896.
852. Chemical Society of London, Jubilee of the —. London 1896.
859. Classen, Alexander. Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. Berlin 1897.
796. Cohn, Georg. Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate. Braunschweig 1897.
692. Dammer, O. Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. II<sup>1</sup>, II<sup>2</sup>, III. Stuttgart.
865. Djakonow, D. und W. Lermantoff. Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische. Berlin 1895.
- Ebert, Hermann s. u. Eilh. Wiedemann.
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell. Lfsg. 81. Braunschweig 1897.
858. Fink, K. Précis d'analyse chimique. I. Analyse quantitative. Paris 1896. — II. Analyse quantitative. Paris 1896.
857. Fischer, Ferd. Die chemische Technologie der Brennstoffe. Restlieferung zum 8. Heft. Braunschweig 1897.
861. Fischer, Ferd. Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und des Chemiker-Examen. Braunschweig 1897.
914. Fischer, Ferd. Taschenbuch für Feuerungstechniker. 2. Aufl. Stuttgart 1898.
918. Fleurent, E. Manuel d'analyse chimique appliquée à l'examen des produits industriels et commerciaux. Paris 1898.
- Fränkel, A. s. u. F. Ulzer.
868. 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.
869. Frühling und Schulz's Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Products etc. 5. Aufl. Hreggbn. von R. Frühling. Braunschweig 1897.
882. Gabba, L. Manuale del chimico e dell industriale. Milano 1897.
894. Gamgee, Arthur. Die physiologische Chemie der Verdauung mit Einschluss der pathologischen Chemie. Deutsche Ausgabe und Neubearbeitung von Leon Asher und H. R. Beyer. Leipzig und Wien 1897.
881. Gersi, J. Leghe metalliche. Milano 1897.
- Gnehm, R. s. u. P. A. Bolley und K. Birnbaum.
869. Goldschmidt, F., Heinzerting, Chr., Helbig, Roth, E., Weyl, Th. Hygiene der chemischen Grossindustrie. Jena 1896.
748. Häussermann, C. Industrielle Feuerungsanlagen. 2. Hälfte. Stuttgart 1897.
856. Haller, A. et P. Th. Muller. Traité élémentaire de chimie. Chimie organique. Paris 1896.
857. Haller, A. et P. Th. Muller. Traité élémentaire de chimie. Chimie minérale. Paris 1896.
906. Hannecke, Paul. Das Colloidpapier, seine Herstellung und Verarbeitung. Berlin 1897.
896. Hertzka, Adolf. Photographische Chemie und Chemikalienkunde. Berlin 1896.
795. Heusler, Fr. Die Terpene. Braunschweig 1897.
910. Hewitt, J. T. Organic chemical manipulations. London, New-York 1897.
886. Hirsch, B. und P. Siodler. Die Fabrication der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke. 3. Aufl. Braunschweig 1897.
871. Hütte, Verein von Studirenden der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin. Adressenverzeichniss und Jahresbericht. 51. Vereinsjahr 1896/97. (Berlin.)
868. Jannasch, Paul. Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig 1897.

## Kat.-Nummer.

864. Jean, Ferdinand et G. Mercier. Répertoire des réactifs spéciaux. Paris 1896.
860. Jean, Ferdinand und G. Mercier. Reagentien für spezielle chemische und pharmaceutische Zwecke. Uebersetzt von P. Duden. Weimar 1897.
893. Kahlbaum, Georg W. A. Studien über Dampfspankraftmessungen. In Gemeinschaft mit C. G. Wirkner und anderen Mitarbeitern. II. Abthlg. I. Hülfts. Basel 1897.
908. Kahlbaum, Georg A. W. Monographien aus der Geschichte der Chemie. Hrsgbn. von —. I. Heft: Die Einführung der Lavoisier'schen Theorie im Besonderen in Deutschland. Ueber den Antheil Lavoisier's an der Feststellung der das Wasser zusammensetzenden Gase; von G. W. A. Kahlbaum und August Hoffmann. Leipzig 1897.
901. Klein, Jos. Chemie, Anorganischer Theil. Leipzig 1897.
872. Krafft, Fr. Organische Chemie. 2. Aufl. Leipzig, Wien 1897.
918. Krafft, Fr. Kurzes Lehrbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 3. Aufl. Leipzig, Wien 1898.
884. Křížkowský, O. Tabelle zur Bestimmung des Reinheits-Quotienten in Dünnsäften von 9—18° Brix. Wien, Pest, Leipzig 1897.
875. Kähling, O. Handbuch der stickstoffhaltigen Orthocondensationsprodukte. Berlin 1898.
917. Langer, Theodor. Grundriss der Chemie für Brauer und Mälzer. 3. Aufl. Leipzig 1898.
870. Löb, Walther. Grundzüge der Elektrochemie. Leipzig 1897.
867. Mandel, John A. Handbuch für das Physiologisch-chemische Laboratorium, enthaltend die Darstellungsmethoden und die Reagentien (in alphabetischer Reihenfolge). Berlin 1897.
891. Meyer, Hans. Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Berlin 1897.
- Meyer, Richard s. u. P. A. Bolley und K. Birnbaum.
799. Miller, Edmund H. Notes on assaying. New York 1897.
912. Mierzinski, Stanislaus. Handbuch der Farben-Fabrikation. Praxis und Theorie. 2 Bde. Wien, Pest, Leipzig 1898.
878. Moissan, Henri. Der elektrische Ofen. Uebersetzt von Theodor Zettel. Berlin 1897.
868. Müller's, Dr. John, Grundriss der Physik. Bearbeitet von O. Lehmann. 14. Aufl. Braunschweig 1897.
- Norman, Ragnar s. u. Ernst Täuber.
851. Ost, H. Lehrbuch der technischen Chemie. Berlin 1890.
850. Ostwald, Wilh. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl., II. Bd., Abthlg. I: Chemische Energie. Leipzig 1898.
909. Panaotović, J. P. Calciumcarbid und Acetylen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft. Leipzig 1897.
907. Parzer-Mühlbacher, A. Photographische Aufnahmen und Projection mit Röntgen-Strahlen mittelst der Influenz-Elektriermaschine. Berlin 1897.
863. Pauli, Robert. Der erste und zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Vorgang der Lösung. Berlin 1896.
883. Peters, Franz. Angewandte Elektrochemie. I. Bd: Die Primär- und Secundär-Elemente. Wien, Pest, Leipzig 1897.
876. Pictet, Amé. La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. Paris 1897.
905. Plattner's, Friedrich Carl, Probirkunst mit dem Löthrobre. 6. Aufl. Bearb. von Friedrich Kolbeck. Leipzig 1897.
866. Reichler, A. Les théories physico-chimiques. Bruxelles 1897.
890. Remsen, Ira. Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Tübingen 1897.

## Kat.-Nummer.

798. Richter, M. M. Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischen Zusammensetzung geordnet. Berlin 1884.
911. Richter's, V. v., Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 8. Aufl. Neu bearb. von R. Anschütz. I. Bd.: Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1897.
758. Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie von A. E. Roscoe und A. Classen. 3. Aufl. II. Band. 2. Abtheilg.: Braunschweig 1897.
778. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrsgbn. von Felix B. Ahrens. I. Band.  
Heft 8 u. 10. L. Grünhut: Die Einführung der Reihese in die Gährungsgewerbe. Stuttgart 1897.
- — II. Band.  
Heft 1. Willy Marekwald: Die Benzoltheorie. Stuttgart 1897.  
Heft 2. Max Scholtz: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Stuttgart 1897.  
Heft 3—5. L. Grünhut: Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897.  
Heft 6 u. 7. W. Wislizenus: Ueber Tautomerie. Stuttgart 1897.  
Heft 8 u. 9. Felix B. Ahrens: Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik. Stuttgart 1897.  
Heft 10 u. 11. S. Aismann: Die einheitlichen Prüfungsmethoden der Mineralölindustrie. Stuttgart 1897.
879. Schorlemmer's Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie. Fortgesetzt von J. W. Brühl. 3. Aufl. Bearb. gemeinschaftlich mit Ossian Aschan. Braunschweig 1897.
900. Schwartz, Theodor. Katechismus der Elektrotechnik. 6. Aufl. Leipzig 1896.
878. Seyewetz, A. et P. Sisley. Chimie des matières colorantes artificielles Paris 1896.
869. Small, James Willoughby. A first book of Science. Part I: Lessons in Chemistry. Madras 1896.
808. Täuber, Ernst und Ragnar Norman. Die Derivate des Naphtalins. Berlin 1896.
804. Thoma, Hermann. Die Arzneimitte! der organischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1897.
805. Ulzer, F. und A. Fränkel. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse. Berlin 1897.
880. Vender, V. La fabrication dell' acido solforico, dell' acido nitrico del solfato sodico, dell' acido muriatico. Milano 1897.
887. Wiedemann, Eilhard und Hermann Ebert. Physikalisches Praktikum. 8. Aufl. Braunschweig 1897.
916. Winkler, Clemens. Practische Uebungen in der Maassanalyse. 2. Aufl. Freiberg 1898.
897. Wischin, Rud. Vademecum des Mineralölchemikers. Braunschweig 1896.

## III. Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.

4400. Adler, Johannes. Ueber Nickelocyanid. Inaug.-Diss. (Bern) St. Gallen 1897.
4401. Anspach, Richard. Ein Beitrag zur Kenntniss der Einwirkung der Chloride des Phosphors auf substituirte Salicylsäuren. Inaug.-Diss. Bonn 1897.
4402. Apt, Richard. Ueber den Einfluss des primären Erregers auf Form und Intensität der elektrischen Schwingungen im Lecher'schen System. Inaug.-Diss. Berlin 1897.

- Kat.-Nummer.
4403. Arotowski, Henryk. Materiały do bibliografii prac naukowych polskich. Bruckella 1897.
4404. Ark, H. H. van. Beiträge zur Kenntniss der Einwirkungsproducte von Pyridin, Piperidin, Chinolin und Tetrahydrochinon auf Monobromaceto-phenon. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4405. Auerbach, Sigbert. Experimentelle Beiträge zur natürlichen Hefereiz-zucht. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4406. Avery, Samuel. I. Ueber Dibrompseudocumenolbromid. II. Ueber methylierte Glutarasäuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4407. Bänziger, Emil. Zur Kenntniss des 2,5-Dichlorbenzaldehydes. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4408. Baselli, Anton. Untersuchungen über complexe Cobaltammoniaksalze. Inaug.-Diss. (Zürich) Unter-Zürich 1897.
4409. Bauer, Dr. Max. Rubin und Sapphir. Hamburg 1897.
4410. Baum, Friedrich. Ueber die Constitution des Dibrompseudocumenolbro-mids und seiner Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4411. Baum, K. Fritz. Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Ketone, ihrer Oxime und Hydrazone. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4412. Baumann, Moritz. Zur Kenntniss der bei Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoketone entstehenden Körper mit der Gruppe  $N_3O_3$ . Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4413. Beckerhoff, Heinrich. Ueber den Verlauf der Reaction von gewöhnlichem und tertiärem Amylalkohol und Chlorzink auf Phenol und Anilin. Inaug.-Diss. Bonn 1896.
4414. Beddow, Frederick. On some new series of cobaltamine compounds. Inaug.-Diss. (Zürich) Derby 1895.
3084. Beglinger, Werner. Das innere Wärmeleitungsvermögen verschiedener Eisensorten. Inaug.-Diss. (Zürich) Berlin 1896.
4415. Behrend, Gottlieb. Ueber die Chemie des Bieres vom Gerstenkorn bis zur Fertigstellung. Hamburg 1897.
4416. Berend, Ludwig. Beitrag zur Kenntniss der in dem Samen von Lupinus luteus enthaltenen Alkaloide. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4417. Bialon, Konrad. Ueber Abkömmlinge des *m*-Biscyclohexans. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4418. Blank, Rubin. Ueber Benzalmalonsäure und *m*-Chlorbenzalmalonsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4419. Bloch, Karl. Ueber Derivate des *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorids. Inaug.-Diss. (Zürich) Breslau 1896.
4420. Bloch, Ernst. Zur Kenntniss des *o*-Oxydiphenyls und einiger Derivate. Inaug.-Diss. (Zürich) Basel 1896.
4421. Boehm, Karl. Allgemeine Untersuchungen über die Reduction partieller Differentialgleichungen auf gewöhnliche Differentialgleichungen mit einer Anwendung auf die Theorie der Potentialgleichung. Inaug.-Diss. (Heidelberg) Leipzig 1896.
4422. Bolm, Friedrich. Beiträge zur Kenntniss des  $\beta$ -Naphtylsulfonacetons. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4423. Bonna, Aug. R. Sur quelques progrès récents de l'électrochimie. Genève 1897.
4424. Bothof, Heinrich. Zur Kenntniss der Amido-Phenylsulfide. Inaug.-Diss. (Basel) Mainz 1895.
4425. Brandes, Peter. Ueber Pyrazine und Piperazine. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4426. Bregowski, Samuel-Behr. Ueber einige Amidoketone. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4427. Bretschneider, William. Ueber die Einwirkung schwefliger Säure auf aromatische Hydroxylamine. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1897.
4428. Brell, Paul. Ueber das 1-Methyl-2,4-diketohexachlor-*R*-hexylen und dessen Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4429. Broich, Heinrich von. Beiträge zur Kenntniss der gebromten Amine der Fettreihe. Inaug.-Diss. (Rostock) Bonn 1897.

- Kat.-Nummer.**
4480. Buff, Walther. I. Zur Kenntniss der tertiären Alkohole. II. Ueber das Methylalizarin. Inaug.-Diss. (Heidelberg) Bresfeld 1897.
4481. Burkart, Hans. Ueber das Verhalten der Thalliumchloride gegen Quecksilbercyanid. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4482. Burkhardt, Adolf. Untersuchungen über Phenylsemicarbazid. Inaug.-Diss. Kiel 1897.
3035. Buss, Otto. Beiträge zur Spectralanalyse einiger technischer und pharmakologisch wichtiger Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4483. Campenhausen, Gerhard Baron. I. Ueber Oxytrimethylbernsteinsäure. II. Abnorme Bromderivate des asymm. m-Xylenols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4484. Collier, Léon. Leitungsvermögen der schwarzen Kohle für Wärme und Elektrizität. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4485. Clemm, Hans. Ueber die Hydrazide und Azide der Glutar- und Korksäure und über das 1,6-Diaminohexan. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4486. Canzoneri, Prof. Francesco. Alcune Osservazioni sugli olii di oliva delle Puglie. Bari 1897.
4487. Cohen, Dr. J. B. The air of towns. Washington 1896.
4488. Orsacz, Johannes. Ein Beitrag zur Lichttheorie, zugleich Vorschlag einer Methode, um das wahre Wesen der Röntgen-Strahlen zu ergründen. Zittau 1896.
4489. Dahl, Adolf. Ueber Diphenylindon. Ueber Diphenylthioäthylmethan. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4440. Davidis, Ernst. Ueber Hydrazide und Azide der Phtalsäuren. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4441. Dennert, Dr. E. Das Chemische Prakticum. Ein kurzer Leitfaden für Schule und Selbstunterricht. Godesberg 1897.
4442. Dennstedt, Prof. Dr. M. Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg. Bericht für das Jahr 1896. Hamburg 1897.
4443. Derlon, Karl G. H. Ueber Azelaon und Suberon. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4444. Detert, Wilhelm. Ueber das 2,5-Dimethyl-8-äthyl-pyrazin, die Pyrazinricarbonsäure und die Constitution des Pyrazins. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4445. Dinglinger, Paul. Einige Derivate des Benzophenons. Inaug.-Diss. Halle 1896.
4446. Dittenberger, Wilhelm. Ueber die spezifische Wärme des Argons. Inaug.-Diss. Halle 1897.
4447. Dittrich, Dr. Max. Das Wasser der Heidelberger Wasserleitung in chemisch-geologischer und bacteriologischer Beziehung. Habilitationsschrift. Heidelberg 1897.
4448. Duane, William. Ueber elektrolytische Thermoketten. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
3036. Duclaux, E. Atmospheric Actinometry and the actinic constitution of the atmosphere. Washington 1896.
4449. Egly, Georg. Ueber das 1,8-Diketo-2,4-tetrachlor-hydronaphtalin und dessen Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4450. Ende, Theodor am. Beitrag zur Kenntniss des Poley-Oeles. Inaug.-Diss. Göttingen 1894.
4451. Erb, Hermann. Beiträge zur Esterbildung aromatischer Säuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4452. Eschenbach, Georg. Ueber das 4,5-Diphenyl-oktan-2,7-dion. Ein Beitrag zur Kenntniss der Reduction ungesättigter Ketone. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4453. Ettliger, Jacob. Versuche über Isomerien in der Benzolreihe. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4454. Falck, Richard. Ueber Hydroxylaminbuttersäure und Aethoxycrotonylbenzenylamidoxim. Inaug.-Diss. Zürich 1896.

## Kat.-Nummer.

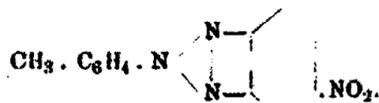
4455. Fassbender, Friedrich. Untersuchungen über die Anderson'sche Reaction und über die isomeren Platsoxalsäuren. Inaug.-Diss. (Zürich) St. Gallen 1896.
4456. Fiacher, Dr. Bernhard. Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1895 bis 31. März 1896. Breslau 1897.
4457. Friedmann, Alexander. Beiträge zur Kenntniss der Oxyketonfarbstoffe. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4458. Fritz, Siegmund. Beiträge zur Friedel-Crafts'schen Reaction. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4459. Fulda, Hugo Ludwig. I. Ueber einige zweifach *p*-substituirte Derivate des Azobenzols II. Ueber *p*-Toluol-azo-*m*-xylol. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4460. Gadamer, Dr. J. Ueber die Bestandtheile des schwarzen und weissen Senfsamens. Habilitationsschrift. Marburg 1897.
4461. Garvay, Frederick Mac. Ueber die Hydrirungsstufen des *m*-Xylols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4462. Geiringer, Heinrich. Ueber die Esterbildung aromatischer Säuren. Inaug.-Diss. (Heidelberg) Wien 1896.
4463. Gerhard, Karl. Beiträge zur Kenntniss der Lupinenalkaloide. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4464. Germann, Hans. Pharmacognostische Studien über die Früchte von *Myroxylon Pereirae*. Inaug.-Diss. (Bern) Zürich 1897.
4465. Giebe, Georg. Zur Kenntniss der *o*-Aethylbenzoesäure, des Methylphthalids und der *o*-Acetophenoncarbonsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4466. Giesecke, Adolf. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, sowie Darstellung zweier isomerer Naphtofurfurane. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4467. Gillern, Freiherr Hans von. Ueber den Einfluss der Salzsäure auf den Uebergang von Malein- in Fumar-Säure. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4468. Ginsberg, Max. Ueber eine merkwürdige Umlagerung im chemischen Molekül. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4469. Glimmann, Gustav. Ueber das Dammarharz. Inaug.-Diss. (Bern) St. Gallen 1897.
4470. Goebel, Cornelius. Ueber die Producte der Einwirkung von Hydrazin auf Phenylacetimidäthylester. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4471. Goguel, H. Contribution à l'étude des arséniates et antimoniates cristallisés préparés par voie humide. Bordeaux 1894.
4472. Goldacker, Oswald. Ueber Stickstoffderivate einiger *o*-Chlorphosphine und *o*-Oxychlorphosphine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4473. Gordin, Harry Mann. On the crystallised substances contained in the Galangal root. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4474. Gorter, K. Ueber die Bestandtheile der Wurzel vom *Baptisia tinctoria*. (R. Br.) Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4475. Grandefeld, Carl. Ueber Condensationen von Maleinsäureanhydrid mit Phenoläthern. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4476. Granger, James Darnell. Ueber eine Synthese des *d*- und *l*- $\beta$ -Propylpiperidins, nebst Anhang: Ueber eine Synthese des Piperidins und seine  $\beta$ -alkyilirten Homologen. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4477. Guichard, Friedrich. Ueber die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4478. Gundlich, Charles. Ueber den Abbau einiger cyclischer Hexenone ( $\beta$ -Keto-*R*-Hexene). Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4479. Hülsig, Arthur. Beiträge zur Kenntniss der *p*-Toluolsulfinsäure. Inaug.-Diss. (Rostock) Dresden 1897.
4480. Hankel, Martin. Ueber Durochinon und Didurochinon. Inaug.-Diss. Kiel 1896.

## Kat.-Nummer.

4481. Harper, Charles A. Ueber einige Derivate des Isocumarins, Isochinolins und Isocarbostyrils. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4482. Harpf, Dr. August. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren. Leipzig 1893.
4483. Hartmann, Heinrich. Messungen von Potentialdifferenzen mittelst Strahlenelektroden. Inaug.-Diss. Berlin 1893.
4484. Hartmann, B. G. Ueber die Esterbildung aromatischer Säuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4485. Heidenreich, Ole N. Analytisch-chemische Untersuchungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4486. Heilbronner, Martin. Ueber Jodoniumbasen aus *o*-Jodtoluol. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4487. Heimann, Paul. Beiträge zur Kenntniss des Gabbrozuges bei Neurode, mit specieller Berücksichtigung der daraus entstandenen feuerfesten Schieferthone. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4488. Helmers, Otto. Zur Kenntniss der Halogenderivate aromatischer Senföle. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4489. Herberger, Theodor. Untersuchungen über Benzazoxazin und Derivate desselben. Inaug.-Diss. (Zürich) Graz 1897.
4490. Hesse, Dr. O. Ueber Natur- und Kunst-Butter Hamburg 1897.
4491. Heubach, Fritz. Ueber Umlagerungsproducte jodierter Hydrazoverbindungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4492. Hildebrand, Karl. Ueber das gelbe und rothe Xanthorrhoea-(Akaroid) Harz. Inaug.-Diss. (Bern) Friedberg 1897.
4493. Hilgers, Hermann. Zur Geschichte des Fluoresceins. Inaug.-Diss. Göttingen 1895.
4494. Hillringhaus, Fritz. Ueber einige organische Borverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4495. Himmelbauer, Richard. Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolonderivate. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1896.
4496. Hirsch, Carl Freiherr von. Ueber einige basische Derivate von  $\beta$ -Bromaminen der Fettreihe. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4497. Hirtz, Heinrich. Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Jodverbindungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4498. Hobohm, Karl. Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Ketone. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4499. Hof, Ludwig Eduard. Ueber Dibrompseudocumamol-Bomid, -Chlorid und -Jodid. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4500. Hofmann, Tamma Sebe. Ueber die Einwirkung von Acetylhydraziden auf Säureazide in Acetonlösung und das Phenylcarbaminsäurehydrazid. Inaug.-Diss. Kiel 1895.
4501. Holdfleiss, Paul. Ueber den Gehalt der reifen Stroh- und Spreuarten an nichteiweissartigen stickstoffhaltigen Stoffen. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4502. Hollenberg, Arno. Untersuchungen über Bromderivate des Anethols. Inaug.-Diss. (Bern) Stuttgart 1897.
4503. Hulsberg, Robert. Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die secundären aliphatischen Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4504. Ilmer, Richard. Ueber einige unsymmetrische Alkylphenylhydrazine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4505. Jackson, David Hamilton. I. Synthesen in der Hydrobenzolreihe. II. Ueber die Alkalisalze der untersalpetrigen Säure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4506. Jacobs, Jean. Ueber Isovaleryliden- und Oenanthyliden-Diacetessigester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4507. Jaeger, Otto. Grundzüge der Geschichte der Naturwissenschaften. Stuttgart 1857.

Kat.-Nummer

4508. Jaenicke, Moritz. Ueber Reduction des Benzol-azo-anisols und der Benzol-azo-anisol-carbonsäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4509. Jankowski, Edward. Zur Kenntniss der Azoderivate des *m*-Kresols, *p*-Kresols und *m*-Xylenols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4510. Jörgensen, Julius. Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Amine der Campherreihe. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4511. Jolles, Dr. Adolf. Oeffentliches chem.-mikroskop. Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien. Bericht über die Zeit am 1. Jänner bis 31. December 1896.
4512. Kahlbrandt, Friedrich. Ueber die Oxydation der Isobutyl-Itaconsäure, -Citronensäure und -Mesaconsäure mit Kaliumpermanganat. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4513. Kahan, Monus. Beitrag zur Kenntniss des Diacetonalkamins (2-Amido-2-Methyl-4-oxy-pentans). Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4514. Kanitz, Aristides. Ueber die innere Reibung von Salzlösungen und ihren Gemischen. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4515. Kath, Hubert. Zur Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4516. Kausch, Oscar. Beiträge zur Kenntniss des *p*-Amidobenzaldehyds. Inaug.-Diss. (Rostock) Dresden 1897.
4517. Kerschbaum, Max. Ueber Synthesen mittels Chlorjod. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4518. Kettner, Arthur H. E. Ueber die Isomeren der Pyrocinchonsäure. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4520. Kippenberg, Heinrich. Ueber einige aromatische Amidoalkohole und Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4521. Klages, August. Studien in der Reihe hydrirter Benzole. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4522. Klein, Arnold. Ueber Dichlorotetramminkobaltderivate (Praseverbindungen). Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4523. Klein, Hermann. Ueber Pikryl-, *o*, *p*-Dinitrophenyl- und asymm. *m*-Xyl-yl-Hydrazin und Derivate derselben, sowie über Reduction des *p*-Tolyl-azimido-nitrobenzols der Formel



Inaug.-Diss. (Bern) Freiburg i. B. 1896.

4524. Klose, Karl. Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Dichloracetal und Methylenechlorid. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4525. Knoetzsche, Arthur. Ueber  $\alpha$ -Keton säuren. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4526. Koch, Ludwig. Untersuchungen über die bisher für Oel oder Phloroglucin gehaltenen Inhaltkörper der Fucacsen. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4527. Koenigsberger, Johann. Ueber die Absorption von ultrarotheren und ultravioletten Strahlen in doppeltbrechenden Krystallen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4528. Kohlschütter, W. Ernst Florens Friedrich Chladni. Hamburg 1897.
4529. Kraus, Emil. Ueber Thiodiazoverbindungen. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4519. Kryck, Philipp. Die Friedel-Crafts'sche Reaction bei halogensubstituirten Phenoläthern. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4530. Kugel, Max. Ein Beitrag zur Kenntniss der  $\beta$ -Benzoylpropionsäure. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4531. Kuhn, Christoph Carl. Ueber die Einwirkung von Methylenejodid auf Natriumbenzoylessigester und die daraus resultirenden Producte. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4532. Kurtz, Wilhelm. Ueber Pseudophenylelessigsäure. Inaug.-Diss. (Kiel) Tübingen 1896.

## Kat.-Nummer.

4533. Ladewig, Louis. Ueber die Einwirkung von Pyrophosphorsäurechlorid und Phosphorpentoxyd auf Amine der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4534. Lammers, Johann. Beiträge zur Kenntniss des Cytisins. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4535. Latham, P. W. On the synthesis and molecular constitution of dead and living proteid. Cambridge 1897.
4536. Lanterwald, Franz. Das Diphenyltolylarsin und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4537. Lebbin, Georg. Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Rohfaser. Inaug.-Diss. (Rostock) München 1896.
4538. Lehmann, Adolf. Ueber Diphenyl-dibenzoylerotonylen und einige seiner Reductionsproducte. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4539. Lehmann, Louis. Ueber die Einwirkung von Phenylacetylen auf Diazoessigester. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4540. Lehnert, Hermann. Ueber den toxikologischen Nachweis kleiner Mengen Quecksilber. Die Sauerstoffverbrennungsmethode. Quantitative Bestimmungen mit Wasserstoffsperoxyd. Ueber *p*-Xylol und dessen Derivate. Inaug.-Diss. (Leipzig) Leipzig-Reudnitz 1896.
4541. Lepel, Victor Freiherr von. Ueber einige gemischte aliphatische secundäre Amine und Derivate derselben. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4542. List, Ernst. Der Abbau der Galactose. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4543. Locke, James. I. Ueber die chemische Constitution des Topases. II. Ueber Thoriummetaoxyd und dessen Hydrate. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4544. Lockemann, Georg. Ueber Amido- und Jod-Derivate von Homologen des Azobenzols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4545. Loeben, W. von. Ueber  $\delta$ -Methylharnsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4546. Lonnas, Carl. Beitrag zur Kenntniss der Benzilsäure, der Pinakoline, des Biphenyl-biphenylen- und Dibiphenylenäthens, sowie des unsymm. Biphenylbiphenylenäthans. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4547. Loon, J. van. I. Esterbildung der *o,o*-Fluornitrobenzoesäure. II. Esterbildung der Mellithsäuren und der beiden Hydromellithsäuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4548. Lorenz, Henry W. F. Ueber Harnstoffderivate des Diacetonamins. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4549. Lorenzen, Ferdinand. Ueber Hydrazide von Sulfosäuren. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4550. Lottermoser, Alfred. Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4551. Luchmann, Arthur. Beiträge zur Kenntniss der halogenhaltigen Amine der Fettreihe. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4552. Lütjens, Jacob. Ueber einige jodirte aromatische Säuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4553. Marmier, Ed. Ueber die Darstellung von Chlor nach dem Verfahren von Deacon und von Mond. Inaug.-Diss. Zürich 1897.
4554. Mc Adie, Alexander. Equipment and work of an astro-physikal observatory. Washington 1897.
4555. Merlis, Miron. Ueber die Zusammensetzung der Samen und der etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus angustifolius* L. Inaug.-Diss. (Zürich) Mersoburg 1897.
4556. Metzner, Hermann. Ueber Phenacetylmalonester. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1897.
4557. Meyer, Hans. Ueber Elektrosynthese von Fettsäuren. Inaug.-Diss. (Bera) München 1896.
4558. Meyer, Heinrich. Zur Kenntniss der Phataleins. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4559. Muhr, Felix. Eine Regelmässigkeit bei der Spaltung aromatischer Keton-säuren. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.

- Kat.-Nummer.
4560. Nefgen, August. Beiträge zur Chemie des Schiefertheers. Inaug.-Diss. (Rostock) Bonn 1897.
4561. Nencki, Kasimir von. Ueber die Condensation von *o*-Aldehydsäuren mit methylirten Chinolinen. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4562. Neubauer, Carl. Ueber intramolekulare Umlagerung der Aether einiger Isoaldoxime. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4563. Oehmichen, Carl G. I. Zur Kenntniss der Oxynaphtoesäuren. II. Ueber Aether des Phenolphthalein- und Fluorescein-Phenylhydrazids. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4564. Onoranze al professore Stanislao Cannizzaro. Rom 1896.
4565. Pauli, Heinrich. Beiträge zur Elektrolyse der Alkalibromide und Fluoride. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4566. Petermann, Ernst. Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Dinitrochlorbenzol und über die Umwandlungsproducte des Anilinderivates. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4567. Petkow, Nicolaus. Ueber die Dimethylaconsäure, eine neue Isomere der Teraconsäure. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4568. Pinoussohn, Ludwig. Beiträge zur Kenntniss der Pyridinverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4569. Polack, Alfred. Beiträge zur Kenntniss des *o*-Phenylencarbamids. Inaug.-Diss. (Heidelberg) Breslau 1896.
4570. Poláček, Josef. Ueber Asa foetida. Inaug.-Diss. Bern 1897.
4571. Portmann, Beat. Untersuchungen über Derivate des Isoengenols. Inaug.-Diss. (Rostock) Stuttgart 1897.
4572. Portner, Eduard. Ueber die Hydrazide und Oxide der *m*- und *p*-Brombenzoesäure. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
4573. Pospischil, Karl Th. Ueber die beiden stereoisomeren 1,3-Pentamethylen-dicarbonensäuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4574. Prall, Friedrich. Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf secundäre aliphatische Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4575. Quodenfeldt, Erwin. Ueber symmetrisches Dibenzylhydrazin. Inaug.-Diss. Kiel 1896.
3037. Rayleigh, Lord, and Prof. William Ramsay. Argon, a new constituent of the atmosphere. Washington 1896.
4576. Ransohoff, Max. Ueber die Vertheilung des Absorptionsvermögens einiger einfacherer Kohlenstoffverbindungen im ultrarothern Gebiete des Spectrums. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4577. Regensdorfer, Karl. I. Zur Esterbildung aromatischer Säuren. II. Zur Kenntniss der Reactionen von Gasgemischen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4578. Reindel, Hans. Elektrolyse von Gemischen monocarbon-saurer Salze mit anorganischen Salzen und Salze der Dicarbonsäuremonoester der Fettreihe. Inaug.-Diss. (Bern) München 1896.
4579. Riedel, Franz A. Ueber die Einwirkung von Cyanessigestern bez. Benzylecyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc. Inaug.-Diss. (Rostock) Leipzig 1896.
4580. Riegel, Maximilian. Ueber die Einwirkung von Phenolen auf Pyro- und Ortho-Phosphorsäurechlorid. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4581. Ristenpart, Eugen. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminen auf Bromäthylphthalimid. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4582. Robisch, Alfred G. Ueber einige unsymmetrische Alkylphenylhydrazine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4583. Robitsek, Alfred. Ueber die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf *o*-substituirte Phenolcarbon-säuren. Inaug.-Diss. Bonn 1897.
4584. Rochussen, Frank. Ueber  $\alpha$ -substituirte Homocamphersäuren (Bromhomocamphersäure, Homocamphersäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylhomocamphersäure) und über Methylcampher. Inaug.-Diss. Bonn 1897.

## Kat.-Nummer.

4585. Roeber, Curt. Beitrag zur Kenntniss einiger aromatischer *N*-Phosphine. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4586. Roelofsen, J. A. Beiträge zur Kenntniss der Friedel-Crafts'schen Reaction. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4587. Ruebel, Reinhard. Die Condensation des Acetons mit Alkalien. Inaug.-Diss. Bonn 1896.
4588. Ruff, Otto. Ueber die Reduction einiger tertiärer Nitroverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4589. Rumpel, Hans. Ueber die Einwirkungsproducte von Trimethylamin, Dimethylamin und Methylamin auf Bromacetophenon. Inaug.-Diss. (Marburg) Breslau 1897.
4590. Russell, Francis A. R. The atmosphere in relation to human life and health. Washington 1896.
4591. Schaak, Milton F. Ueber die  $\alpha$ -Oxy-pentensäure und ihre Umlagerung in Lävulinäure. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4592. Schacht, Walter. Beiträge zur Kenntniss des Aethylen- und des Trimethylen-Thioharnstoffes. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4593. Schaum, Dr. Karl. Die Arten der Isomerie. Eine kritische Studie. Habilitationsschrift. Marburg 1897.
4594. Schenck, Dr. Rudolf. Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897.
4595. Schlotterbeck, Julius Otto. Beiträge zur Entwicklungsgeschichte pharmakognostisch wichtiger Samen. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4596. Schneider, Max. Zur Einwirkung von Acetophenon auf Aethoxybenzaldehyde und Piperonal. Inaug.-Diss. (Bern) Wien 1896.
4597. Scholl, Alfred. Ueber Derivate des *o* Phenylendiamins. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4598. Schrader, Anton. Zur Elektrolyse von Gemischen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4599. Schürenberg, Alfred. I. Untersuchungen über die Constitution der Methyl-1-*R*-3-cyclohexenone-5. II. Condensationsproducte von *m*-Nitrobenzaldehyd und Acetessigester. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4600. Schulze, Ernst. Das letzte Aufflackern der Alchemie in Deutschland vor 100 Jahren. (Die hermetische Gesellschaft 1796—1819.) Leipzig 1897.
4601. Schulz, Julius. Ueber die Producte der Condensation des Dibenzylketons und des Benzils mit Bernsteinsäurediäthylester und den Einfluss alkoholfreier Natriumäthylates. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4602. Schulze, Franz Arthur. Ueber eine Methode zur Bestimmung der Constanten, von welchen die freie Diffusion von Gasen und die Wärmeleitung fester Körper abhängt. Inaug.-Diss. Berlin 1897.
4603. Schwärzle, Franz. Ueber die Einwirkung von Orthoameisenäther auf aromatische Amine. Inaug.-Diss. Rostock 1897.
4604. Schwalbe, Carl. Ueber Reductionsproducte der drei isomeren Benzildioxime. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4605. Schwarz, Philipp. Ueber *o*-Nitrohydrazin und *o*-Nitrodiazoimide und deren Umwandlungsproducte: Azimidole und *o*-Dinitroverbindungen. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4606. Seeliger, Albert. Ueber die Einwirkung des Oxalsäurediäthyläthers auf aromatische Amidverbindungen. Inaug.-Diss. (Rostock) Wolfenbüttel 1897.
4607. Seesemann, Max. Ueber einige Sulfantimoniate. Inaug.-Diss. Berlin 1896.
4608. Senter, H. A. Zur Kenntniss des Pseudocumenols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4609. Simon, Hermann Th. Ueber Dispersion ultravioletter Strahlen. Inaug.-Diss. Berlin 1894.

## Kat.-Nummer.

4610. Singhof, Wilhelm I. Zur Kenntniss der Diäthyl- und Dimethyl-Glutar säuren. II. Verhalten der Anhydride bromirter Bernsteinsäuren und Glutar säuren gegen organische Basen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4611. Sobisch, Josef. Untersuchungen über Milch- und Wasser-Margarine. Inaug.-Diss. Leipzig 1896.
4612. Sommer, Rudolf. I. Ueber die quantitative Bestimmung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege für Zwecke der gerichtlichen Analyse. II. Beiträge zur Friedel-Crafts'schen Reaction. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4613. Spickenboom, Hugo. Ueber die Schicksale der Gerbsäure und des Tannins im Thierkörper. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4614. Spiegel, Eberhard. Ueber Gold. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4615. Steinbreck, Adolf. I. Ueber die Monocarbonsäuren des Azobenzols. II. Ueber *o*-substituirte Derivate des Benzylidenanilins. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4616. Steller, Wilhelm. Ueber das Hydrazid und Azid der Sebacinsäure und über das 1,8-Diaminooctan. Inaug.-Diss. Kiel 1897.
4617. Stephan, Alfred. Ueber den Zanzibar-Copal. Inaug.-Diss. Bern 1896.
4618. Stephani, Max. Zur Kenntniss der Moleculargrösse anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4619. Stiegelmann, Armand. I. Ueber die *p*-Bromdiazobenzol säure. II. Ueber das *p*-Bromphenylhydroxylamin. III. Zur Kenntniss von Alkylnitrosokörpern. Inaug.-Diss. (Zürich) Strassburg i. E. 1896.
4620. Stoermer, Dr. Richard. Ueber Synthesen in der Cumaronsäure. Habilitationsschrift. Rostock 1897.
4621. Stoffel, Fritz. Ueber *o*-Chinonderivate des Azimidobenzols und deren Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4622. Strauss, Benno. Ueber die durch Hysteresis im Eisen entwickelte Wärme. Inaug.-Diss. Zürich 1896.
4624. Struber, Emil. Ueber Hexylitaconsäure, eine neue Isomere der Hexylitaconsäure. Inaug.-Diss. Strassburg i. E. 1897.
4628. Strube, Hermann. Ueber Reductionsproducte des *p*-Chlorazobenzols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4625. Téploff, M. N. Sur la structure nodale de Chlorhydrate d'ammoniaque et de 260 autres corps. St. Petersburg 1896.
4626. Tigges, Hermann. Ueber Reduction von acetylierten *p*-Oxyazokörpern. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4627. Trey, Heinrich. Die Multirotationsverhältnisse der Glykose. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4628. Tripp, Eduard H. Untersuchungen über asymm. *m*-Xylenol und asymm. Xylidin. Inaug.-Diss. Marburg 1897.
4629. Tübhan, Jacob. Ueber die Hydrierungsstufen des Toluols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4630. Turnbull, Andrew. Ueber Benzolazo- $\alpha$ -tetrahydro- $\alpha$ -naphthol und seine Derivate. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4631. Uhlenhuth, Rudolf. Beiträge zur Kenntniss der Isoxazolone. Inaug.-Diss. Halle a. S. 1896.
4632. Varigny, Henri de. Air and life. Washington 1896.
4633. Voigtländer-Tetzner, Walter. Beiträge zur Kenntniss der *o*-Toluolsulfonsäure. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4634. Wagner, Max, und Ephraim, Dr. Julius. Das österreichische Patentgesetz und die chemische Industrie. Berlin 1897.
4635. Weber, Cornelius. Beiträge zur chemischen Kenntniss des Ammoniakgummiharzes und des Umbelliferons. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4636. Weisse, Karl H. O. Ueber die Einführung eines vierten aromatischen Radicals in das Triphenylcarbinol. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.

- Kat.-Nummer.
4637. Werbeck, Hermann. Ueber stickstoffhaltige Derivate der aromatischen Oxychlorphosphine. Inaug.-Diss. Rostock 1896.
4638. Wiede, Fritz. Ueber Eisennitroverbindungen. Inaug.-Diss. München 1897.
4639. Wiedermann, Gotthard. Ueber die Hydrierungstufen des *m*-Isocymols. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4640. Wiglow, Hermann. Beiträge zum Verhalten der fettsauren Alkalien und Seifen in wässriger Lösung. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4641. Wigner, John H. Ueber das Acetylmesitylen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4642. Willstätter, Dr. R. Untersuchungen in der Tropingruppe. Habilitationsschrift. München 1896.
4643. Wirkner, Dr. C. G. von. Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. Hamburg 1897.
4644. Wöhler, Lothar. I. Beobachtungen über das Verhalten von Argon. II. Ueber die Durocarbonäure. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4645. Wolf, Emil. Ueber das Phenylbutin-*o*-nitroacetophenon und die Condensation der drei Nitroacetophenone mit *o*-Nitrobenzaldehyd, nebst der Ueberführung der erhaltenen Products in Indigblau. Inaug.-Diss. (Bern) Petzkwitz 1896.
4646. Würfel, Walter. Beiträge zur Moleculargewichtsbestimmung an kristallisirten Substanzen. Inaug.-Diss. Marburg 1896.
4647. Zaar, Karl. Ueber die drei isomeren Brombenzolazophenole und ihre Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Heidelberg 1897.
4648. Zeiser, F. Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Selen- und Tellurverbindungen. Inaug.-Diss. Heidelberg 1896.
4649. Zeitschel, Franz O. Ueber einige Derivate der Phenyllessigsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1897.
4650. Ziegenbein, Hans. Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide von *Corydalis cava* und ihre Beziehungen zum Berberin. Inaug.-Diss. Marburg 1895.
4651. Zinkeisen, Eduard. Ueber die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen in Pyrazolinderivate. Inaug.-Diss. Kiel 1896.

Gabriel,

z. Z. Bibliothekar.

## Geschäftsordnung

für die

## Bibliothek

der

## Deutschen chemischen Gesellschaft.

(Vorstands-Beschlüsse vom 27. 7. 1879, 28. 11. 1886 und 1. 12. 1896.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstrasse 35, NW., ist zur Benutzung, sowie zur Aus- und Zurück-Gabe von Büchern Montags von 6—8 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 11—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (incl.) erschienenen chemischen Dissertationen verliehen.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Casse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparatur-Kosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. October geschlossen.



### Berichtigungen.

- Jahrgang 29, S. 1684, Z. 6 v. o. lies:  $C_4H_5N_2O_4$  statt  $C_4H_5N_2O_2$ .
- » 29, S. 1961, Z. 16 v. o. lies:  $C_{13}H_{12}N_4O_2$  statt  $C_{13}H_{12}N_4O$ .
- » 29, S. 1999, Z. 11 v. o. lies:  $C_{10}H_{18}Br_2O_3$  statt  $C_8H_{18}Br_{13}O$ .
- » 29, Ref., S. 1636, streiche Z. 25 u. 26 v. o., Z. 8 v. u.
- » 29 (Register), S. 1262, Z. 20 v. o. ist nach der Seitenangabe 8, 2640 ein Absatz zu machen und vor die folgenden Worte einzuschieben: Meyer, V.
- » 29, (Register), S. 1292, ist vor dem Buchstaben Z einzuschieben: Y Young, George, Synthese des Diphenyl-oxy-triazols, R. 85, Substituirte Phenyl-oxy-triazole 2, 2311.
- » 29, S. 1825, Z. 7 v. o. lies: »10« statt »20«.
- » 30, S. 92, Z. 14 v. o. lies:  $C_6H_5 < \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ N : N . SO_3 K \end{matrix}$   
 statt  $C_6H_4 < \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ N : N . SO_3 K \end{matrix}$ .
- » 30, S. 120, Z. 5 v. u. lies: Miquel statt Miguel.
- » 30, S. 192, Tabelle Gährversuche

lies:

statt

No.	Press- saft ccm	Kohlenhydrat- lösung ccm	No.	Press- saft ccm	Kohlenhydrat- lösung 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

- » 30, S. 175, Z. 2 v. u. lies: 138 statt 158.
- » 30, S. 176, Z. 3 v. u. lies: Tetrabromphenolphthaleinäther  
 statt Tetrabromphenylphthaleinäther.
- » 30, S. 200, Z. 15 v. u. lies: 2) statt 1).
- » 30, S. 250, Z. 13 v. u. lies: Isocampherphoron statt Isocamphoron.
- » 30, S. 300, Z. 1 v. u. lies: 2851 statt 2857.
- » 30, S. 302, Z. 14 v. o. lies:  $C_{17}H_{12}O_5$  statt  $C_{17}H_{12}O_4$ .
- » 30, S. 302, Z. 15 v. o. lies: 68.92 statt 68.72.
- » 30, S. 378, Z. 6 v. u. lies:  $C_{70}H_{25}KO_4$  statt  $C_{19}H_{25}KO_4$ .
- » 30, S. 398, Z. 10 v. o. lies: Das Safranöl statt Dasselbe.
- » 30, S. 399, Z. 7 v. u. lies: 274 statt 284.
- » 30, S. 401, Z. 16 v. o. lies: 286 statt 282.

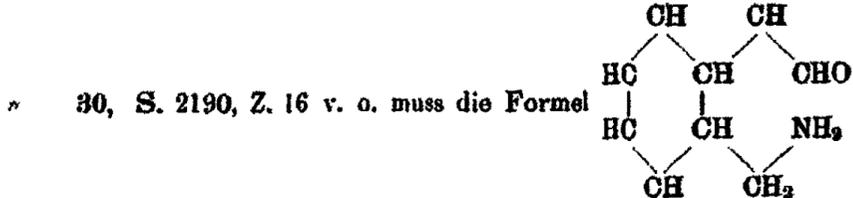
- Jahrgang 30, S. 448, Z. 6 v. o. lies:  $C_{14}H_{15}N_7$  statt  $C_{14}H_{15}N_4$ .
- » 30, S. 463, Z. 6 v. o. lies: 16. Februar statt 15. Februar.
- » 30, S. 484, Z. 3 v. o. lies:  $C_{10}H_{12}O_4$  statt  $C_{10}H_{14}O_4$ .
- » 30, S. 542, Z. 2 v. o. lies:  $C_6H_9(NH_2)_2(NH)O$   
statt  $C_6H_9(NH)_2(NH)O$ .
- » 30, S. 609, Z. 20 v. o. lies:  $C_{14}H_{11}NS$  statt  $C_{14}H_{13}NS$ .
- » 30, S. 680, Z. 11 v. o. lies:  $\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - x} = x_1$   
statt  $\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - \xi - 1} = x_1$ .
- » 30, S. 696, Z. 11 v. o. lies:  $= N \cdot C_{10}H_7$  statt  $= N \cdot C_{10}H_8$ .
- » 30, S. 773, Z. 20 v. u. lies:  $C_{14}H_{12}N_4O_4$  statt  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ .
- » 30, S. 810, Z. 14 v. u. lies:  $NH(C_2H_4OC_2H_5)_2$   
statt  $NH(C_2H_4OC_2H_5)_3$ .
- » 30, S. 813, Z. 7 v. o. lies:  $C_4H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4$   
statt  $C_4H_{11}N_2O_2 \cdot HAuCl_4$ .
- » 30, S. 813, Z. 15 v. o. lies:  $C_4H_{12}NO_2AuCl_4$   
statt  $C_4H_{12}N_2O_2AuCl_4$ .
- » 30, S. 859, Z. 10 v. u. lies: ...  $C(CH_3)_2$  statt ...  $C(CH_3)_3$ .
- » 30, S. 950, Z. 8 v. u. lies:  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle O$  statt  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle O$ .
- » 30, S. 983, Z. 11 v. u. lies:  $Cl \cdot N : N \cdot C_6H_{4-n} \left\langle \begin{smallmatrix} nX \\ N : N \cdot R \end{smallmatrix} \right\rangle$   
statt  $Cl \cdot N : N \cdot C_6H_{(4n)} \left\langle \begin{smallmatrix} nX \\ N : N \cdot R \end{smallmatrix} \right\rangle$ .
- » 30, S. 985, Z. 7 v. o. lies:  $NO_2(NH_2) \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$   
statt  $NO_2(NH_2) \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot 4HCl$ .
- » 30, S. 1012, Z. 3 v. u. lies:  $N(SO_3H) \cdot CH \dots$  statt  $NH(SO_3H) \cdot CH \dots$
- » 30, S. 1032, Z. 12 v. u. lies:  $CO \cdot COOC_7H_5$  statt  $CO \cdot COOC_6H_5$   
 $CH$
- » 30, S. 1035, Z. 13 v. o. lies:  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \cdot COOH \\ \diagdown N \cdot OH \end{matrix}$   
statt  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C \cdot COOH \\ \diagdown N \cdot OH \end{matrix}$ .
- » 30, S. 1035, Z. 14 v. u. }  
» 30, S. 1036, Z. 5 v. o. } lies: N — statt n —.  
» 30, S. 1045, Z. 18 v. u. }
- » 30, S. 1147, Z. 18 v. o. lies:  $C_{11}H_{13}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$   
statt  $C_{11}H_{12}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$ .
- » 30, S. 1214, Z. 12 v. o. lies:  $^2)$  statt  $^1)$ .
- » 30, S. 1223, Z. 21 v. u. lies:  $C_6H_5Br_7$  statt  $C_7H_5Br_7$ .
- » 30, S. 1260, Z. 5 v. o. lies:  $C_6H_4Br(NH \cdot NO_2)$   
statt  $C_6H_4Br \cdot (NH \cdot NO_2)$ .
- » 30, S. 1261, Z. 8 v. o. lies:  $C_6H_4Cl(NH \cdot NO_2)$   
statt  $C_6H_4Cl(NH_3 \cdot NO_2)$ .

- Jahrgang 30, S. 1287, Z. 7 v. u. lies:  $C_6H_9N_3O_3$  statt  $C_6H_3N_3O_3$ .
- \* 30, S. 1290, Z. 13 v. u. lies: tautomer statt tautomerer.
- \* 30, S. 1303, Z. 19 v. o. lies:  $C_6H_9N_4O_4$  statt  $C_6H_9N_4O_4$ .
- \* 30, S. 1325, Z. 11 v. o. lies:  $(C_{12}H_{18}N_2S)_2$  statt  $(C_{12}H_{18}N_2S)_2$ .
- \* 30, S. 1333, Z. 2 v. o. lies:  $C_6H_{13}NO_4$  statt  $C_6H_{11}NO_4$ .
- \* 30, S. 1356, Z. 28 v. o. lies: Lanser, Th. statt Lawser, Th.
- \* 30, S. 1495, Z. 13 v. u. lies:  $C_6H_{11} \cdot C : CH$  statt  $C_6H_{15} \cdot C : CH$ .
- \* 30, S. 1513, Z. 3 v. u. lies: Sdp. statt Schmp.
- \* 30, S. 1639, Z. 14 v. u. lies: H 5.15 statt H 5.51.
- \* 30, S. 1658, Z. 18 v. o. lies: Alkohol statt Aether.
- \* 30, S. 1661, Z. 8 v. u. lies:  $(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot C \dots$   
statt  $(CH \cdot OH)_2 \cdot C \dots$
- \* 30, S. 1737, Z. 7 v. u. lies: Rufococins statt Carminroths.
- \* 30, S. 1738, Z. 11 v. o. lies: essigsaurem Natron statt Kisessig.
- \* 30, S. 1776, Z. 1 v. u. lies: 19, 1725 statt 18, 1725.
- \* 30, S. 1782, Z. 22 v. o. lies: Benzenylmethylphenylamidin  
statt Benzenylmethylphenylamidimidin.
- \* 30, S. 1864, Z. 15 v. u. lies:  $C_9H_{11}NO_3$  statt  $C_9H_{11}NO_4$ .
- \* 30, S. 1893, Z. 19 v. o. lies: Alkyl statt Aethyl.
- \* 30, S. 1894, Z. 10 v. o. lies: Benzamid statt Hydroxamsäure.
- \* 30, S. 1899, Z. 18 v. u. lies:  $Br \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$  statt  $Br \cdot C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$
- \* 30, S. 1942, Z. 18 v. u. lies: bei 155° statt bei 153°.
- \* 30, S. 1949, Z. 11 v. u. lies: H. Meyer statt H. Mayer.
- \* 30, S. 1950, Z. 7 v. u. lies: Cycloheptencarbonsäure  
statt Cycloheptanourbonsäure.
- \* 30, S. 1979, Z. 11 v. o. lies: »löst, nach Zusatz von 0.5 pCt. Soda,  
Fibrin« statt »löst Fibrin«.
- \* 30, S. 1980, Z. 26 v. o. lies: Plantamour statt Plantamon.
- \* 30, S. 1980, Z. 5 v. u. lies: Aethylester statt Methylester.
- \* 30, S. 2006, Z. 10 v. o. lies: »bei 299°« statt »bei 299°«.
- \* 30, S. 2057, Z. 5 v. o. (hinter Gleichung III einzufügen):  
IV.  $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_2) \\ CH(CH_3) \end{array} \right\rangle NH + 2H_2O = C_2H_4O + NH_2 \cdot OH$   
+  $NH(C_2H_5)_2$ .
- \* 30, S. 2061, Z. 16 v. o. lies:  $(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CH \cdot NH_2$   
statt  $(CH_2 \cdot OH)_2 \cdot CH \cdot NH$ .
- \* 30, S. 2077, Z. 3 v. o. lies:  $\frac{\xi(\xi + b + x)}{a - x - \xi} = x$   
statt  $\frac{\xi(\xi + b + x)}{x - \xi - a} = x$
- \* 30, S. 2077, Z. 6 v. o. lies:  $x$  statt K.
- \* 30, S. 2077, Z. 12 v. u. lies:  $\frac{dx}{dt} = k \times \frac{(a - x)^2}{b + x} = K \frac{(a - x)^2}{b + x}$   
statt  $\frac{dx}{dt} = k \times \frac{(a - x)^2}{\sigma + x} = K \frac{(a - x)^2}{\sigma + x}$ .

Jahrgang 30, S. 2078, Z. 6 v. o. lies:  $\frac{d_4}{d_3}$  statt  $\frac{d_3}{d_4}$ .

» 30, S. 2129, Z. 12 v. u. lies:  $C_{16}H_9N_2SO_6Na$  statt  $C_{16}H_{10}N_2SO_6Na$ .

» 30, S. 2129, Z. 3 v. u. lies:  $C_{20}H_{11}N_2SO_6Na$  statt  $C_{20}H_{12}N_2SO_6Na$ .



lauten.

» 30, S. 2224, Z. 22 v. o. lies:  $C_6H_3N_4Cl_3$  statt  $C_6H_3N_4Cl$ .

» 30, S. 2344, Z. 8 v. u. lies: ... diazoniumbromid statt ... diazoniumchlorid.

» 30, S. 2354, Z. 5 v. u. lies:  $Cl_3.C_6H_2N_9$  ... statt  $Br_3.C_6H_2.N_9$  ...

» 30, S. 2376, Z. 3 v. u. lies:  $C_{12}H_{10}NCl_2PO_2$  statt  $C_{12}H_{10}Cl_2PO_3$ .

» 30, S. 2468, Z. 10 v. u. lies:  $CH_3.C_6H_4.NH.CH(C_6H_5).CO$   
 .  $OC_2H_5$  statt  $CH_3.C_6H_7.NH.CH(C_6H_5).CO$  .  $OC_2H_5$ .

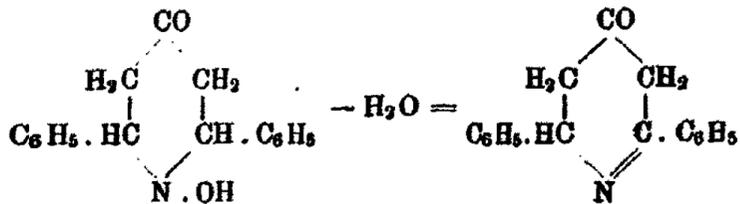
» 30, S. 2514, Z. 10 v. o. lies: »Vor fast drei« statt »Vor vier«.

» 30, S. 2565, Z. 2 v. u. lies:  $C_{16}H_9O(O.COCH_3)_4$   
 statt  $C_{10}H_9O(O.COCH_3)_4$ .

» 30, S. 2598, Z. 17 v. o. lies:  $C_{29}H_{21}N_5O$  statt  $C_{26}H_{21}N_5O$ .

» 30, S. 2598, Z. 21 v. u. lies:  $C_{25}H_{19}N_5O_2$  statt  $C_{22}H_{19}N_5O_2$ .

» 30, S. 2731, Z. 3 v. o. lies:



» 30, S. 2811, Z. 7 v. o. lies: C 70.59 statt C 70.39.

» 30, S. 2813, Z. 1 v. u. lies: Diese Berichte 16, 2195 statt 17, 2195.

» 30, S. 2819, Z. 16 v. o. lies: Gef. Procente statt Ber. Procente.

» 30, S. 2819, Z. 17 v. o. lies: Ber. Procente statt Gef. Procente.

» 30, S. 2819, Z. 2 v. u. lies: N 17.71 statt N 17.17.

» 30, S. 2820, Z. 17 v. o. lies: Ber. Procente C 71.89, H 6.91, N 6.45  
 statt C 70.41, H 7.52, N 6.45.

» 30, S. 2820, Z. 15 v. u. lies: C 51.20 statt C 52.20.

» 30, S. 2853, Z. 11 v. u. lies:  $C_{14}H_{12}N_4O$  statt  $C_{13}H_{12}N_4O$ .

» 30, S. 2854, Z. 12 v. o. lies:  $C_{14}H_{13}N_5O$  statt  $C_{13}H_{13}N_5O$ .

» 30, S. 2854, Z. 20 v. u. lies:  $C_{14}H_{13}N_5S$  statt  $C_{13}H_{13}N_5S$ .

» 30, S. 2858, Z. 13 v. o. lies:  $C_9H_{13}N_5$  statt  $C_9H_{10}N_5$ .

» 30, S. 2877, Z. 8 v. u. lies:  $C_{14}H_{12}Br_2N_4$  statt  $C_{14}H_{12}Br_2N_7$ .

» 30, S. 2878, Z. 4 v. o. lies:  $C_{16}H_{18}N_4$  statt  $C_{16}H_{18}N_7$ .

- Jahrgang 30, S. 2934, Z. 5 v. u. lies:  $C_{12}H_{12}N_4O \cdot 2HBr$   
statt  $C_{12}H_{10}N_4O \cdot 2HBr$ .
- » 30, S. 2939, Z. 7 v. o. lies:  $C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2HBr$  statt  $C_{12}H_{10}N_4 \cdot 2HBr$ .
- » 30, S. 2942, Z. 19 v. u. lies:  $C_{16}H_{22}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$   
statt  $C_{16}H_{12}N_4 \cdot 4HCl + 4H_2O$ .
- » 30, S. 2946, Z. 3 v. u. lies: Diese Berichte 8, 619 statt Diese  
Berichte 7, 619.
-

# Verzeichniss

der

## Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 1. Januar 1897.

### Ehren-Mitglieder.

- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh.-Rath, Excellenz, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).
- Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della R. Università, Roma (erwählt 15./12. 1873).
- Frankland, Prof. Ed., F. R. S., The Yews, Reigate Hill, Reigate, England (erwählt 15./12. 1873).
- Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).
- Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W.C. (erwählt 15./12. 1873).
- Roscoe, Dr. H. E., Prof., F. R. S., London (erwählt 19./12. 1879).
- Abel, Sir Fred., F. R. S., President R. Commission f. Explosives, London (erwählt 17./12. 1881).
- Gibbs, Prof. Dr. Wolcott, Chem. Laborat. of Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. (erwählt 21./12. 1883).
- Perkin, Dr. W. H., F. R. S., The Chestnuts, Harrow near London (erwählt 19./12. 1884).
- Pettenkofer, Prof. Dr. Max von, Geh. Medic.-Rath, Findlingstr. 34, München (erwählt 16./12. 1887).
- Hoff, Prof. Dr. J. H. van't, Uhlandstr. 2, Charlottenburg (erwählt 20./12. 1889).
- Berthelot, Prof. Dr. M., Sénateur, Membre de l'Institut, 3 Rue Mazarin, Paris (erwählt 14./12. 1894).
- Friedel, Prof. Dr. C., Membre de l'Institut, 9 Rue Michelet, Paris (erwählt 14./12. 1894).
- Mendelejeff, Prof. Dr. D., Universität, St. Petersburg (erwählt 14./12. 1894).
- Beilstein, Geh. Rath, Prof. Dr. F., Mitglied der Kais. Academie der Wissenschaften, W-O. 8e Linie No. 17, St. Petersburg (erwählt 14./12. 1894).



E. M. = Ehrenmitglied; L. M. = Lebenslängliches Mitglied;  
O. M. = Ordentliches Mitglied; A. M. = Ausserordentliches Mitglied.

- Abegg, Dr. Richard, Priv.-Doc., Schildweg 17b, Göttingen. [O.M.]  
 Abel, Sir F., F. R. S., President R. Commission f. Explosives, London.  
 W. 2. Whitehall Court S.W. [E. M.]  
 Abelfanz, Prof. Dr. H., Neu Mühlenweg 7, Zürich. [O.M.]  
 Abenius, P. W., Universitäts-Laboratorium, Upsala. [O.M.]  
 Abresch, Dr. Herm., Carlsplatz 17, Greifswald. [O. M.] -  
 Abt, A., Leberau, Elsass. [O.M.]  
 Ach, Dr. Fritz, K. 9. 20, Mannheim. [O.M.]  
 Ach, Dr. Lorenz, Mannheim. [O.M.]  
 Adam, Dr. Paul, 1 rue de Narbonne, Paris. [O.M.]  
 Ador, E., Professor, Genf. [L.M.]  
 Ahrens, Prof. Dr. Felix B., Matthiasplatz 5 I, Breslau. [O.M.]  
 Albahary, Jacques, Klopstockstr. 26 I, Berlin NW. [O.M.]  
 Alberda van Ekenstein, W., Kamed 21, Ost Indisch Huis, Amsterdam.  
 [O.M.]  
 Albitzky, Alexius, Privatdocent, Chem. Laboratorium d. Universität,  
 Kasan, Russland. [A.M.]  
 Albert, Dr. Rob., Biebrich a/Rh. [O.M.]  
 Albrecht, Dr. Carl, Biebrich. [O.M.]  
 Albrecht, Dr. M., Göthestr. 30, Uhlenhorst, Hamburg. [O.M.]  
 Albright, George S., The Elms, Edgbaston, Birmingham. [O.M.]  
 Albuquerque, Prof. J. P. d', Government Laboratory, Barbados,  
 Westindien. [O.M.]  
 Aldringen, Dr. Friedr., Alizarinfabrik, Eitorf. [O.M.]  
 Alessi, Prof. Dr. Alessio, Chem. Lab. des techn. Inst., Reggio Emilia,  
 Italien. [O.M.]  
 Alexander, Dr. H., Blumenstr. 83 I, Berlin O. [O.M.]  
 Alexander, Dr. Walter, Kurfürstenstr. 122, Berlin W. [O.M.]  
 Allemann, Gellert, Johns Hopkins University, Baltimore Md. [A.M.]  
 Allen, Charles R., Johns Hopkins University, Baltimore Md. [A.M.]  
 Allen, George J., 55 & 56 Barton Arcade, Manchester. [O.M.]  
 Allen, Walter S., 34 South 6<sup>th</sup> Street, New Bedford, Mass.,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Almenräder, Dr. K., Alte Celler Heerstr. 54 II, Hannover. [O.M.]  
 Alsberg, Dr. M., 176 Fulton Street, New York. [O.M.]  
 Althausse, Dr. Max, Chem. Fabrik Morgenstern, Bigot & Co.,  
 Hamburg-Billwärder. [O.M.]  
 Altmann, Dr. P., Frankfurt a. O. [O.M.]  
 Altmann, Paul, Adr.: Dr. Muencke, Luisenstr. 58, Berlin NW. [O.M.]

- Altschul, Dr. Michael, Fabrik flüssiger Gase, Usedomstr. 28, Berlin N. [O.M.]
- Andreue, Dr. Hans, Adr.: Gustav Rhodius, Burgbrohl. [O.M.]
- Andreasch, Prof. Dr. Rud., Schulgasse 32, Wien XVIII. [O.M.]
- André, Dr. G., 22 rue du Regard, Paris. [O.M.]
- Andrée, Dr. Carl, Kurzestr. 1, Elberfeld. [O.M.]
- Andrews, Clement W., The John Crerar Library Nabash Ave. and Washington Str., Chicago, Ill., U. S. A. [O.M.]
- Andrews, Prof. Dr. Lancelot W., University, Iowa City, Iowa. [O.M.]
- Angelbis, Dr. Alex., Adr.: Angelbis & Adrozolowsky, Moskau. [O.M.]
- Angeli, Dr. Angelo, Tarcento, Udine, Italien. [O.M.]
- Angell, Dr. Alex., c/o Mrs. Rosengarten & Sons, Chem. Works, Philadelphia, Pa. [O.M.]
- Annahelm, Dr. J., Limatplatz 5, Industriequartier, Zürich. [O.M.]
- Anschütz, Prof. Dr. Rich., Argelanderstr. 12, Bonn. [O.M.]
- Anselm, Dr. Fritz, Actiengesellschaft für Anilinfabrication, Berlin-Treptow. [O.M.]
- Auspach, Richard, Sternthorbrücke 2, Bonn. [O.M.]
- Antrick, Dr. O., Director der chem. Fabrik auf Actien (vormals E. Schering), Altonaer Str. 18, Berlin NW. [O.M.]
- Apitsch, H., Harfenstr. 2, Erlangen. [O.M.]
- Appenzeller, H., Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Arata, Prof. Dr. Pedro N., calle Rivadavia 2261, Buenos Aires. [L.M.]
- Arendt, Prof. Dr. R., Gustav Adolfstr. 14 I, Leipzig. [O.M.]
- Arheidt, Dr. Rich., Bad. Anilin- u. Sodafab., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Armstrong, H. E., Central-Inst., Exhibition Road, London S. W. [L.M.]
- Aradt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen. [O.M.]
- Arnold, Dr. E., Hubertusstr. 12, Crefeld. [O.M.]
- Arnold, Willi, Beckerstr. 22, Chemnitz i. S. [O.M.]
- Arnold, Prof. Dr. Carl, Thierärztliche Hochsch., Hannover. [O.M.]
- Arntz, Dr. E., Neuethorstr. 7, Hameln a. W. [O.M.]
- Army, Henry V., 3613 Chestnut St., New Orleans, U. S. A. [A.M.]
- Army, St. V., 3613 Chestnut St., New Orleans, U. S. A. [A.M.]
- Aronson, Dr. Hans, Fasanenstr. 11, Charlottenburg. [O.M.]
- Aronstein, Prof. Dr. L., Polytechnikum, Delft, Holland. [O.M.]
- Arth, G., Rue de Rigny 7, Nancy. [L.M.]
- Aschau, Dr. Ossian, Brunnsparcken 12a, Helsingfors, Finnland. [O.M.]
- Askenasy, Dr. P., 3 Bockenheimer Anlage, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Attema, J. J., Elbingestraat, O. Groningen. [O.M.]
- Atterberg, Dr. Alb., Kalmar, Schweden. [O.M.]
- Atwater, Prof. W. O., Library of Wesleyan University, Middletown, Conn. [O.M.]
- Aubry, Prof. Louis, Ohlmüllerstr. 42a, München VII. [O.M.]
- Auer, Conrad, Eulerstr. 18, Basel. [A.M.]

- Auerbach, Dr. Fr., Edenkoben, Rheinpfalz. [O.M.]**  
**Auerbach, Gustav, i. F. Glueck & Co., Hüningen, Elsass. [O.M.]**  
**Augustin, H. W. Th., Rentier, Regentenstr. 16, Berlin W. [O.M.]**  
**Austen, Prof. Dr. P. T., 876 Presidentstr., Brooklyn, N. Y. [O.M.]**  
**Autenrieth, Dr. Wilh., Jacobistr. 10, Freiburg i. B. [O.M.]**  
**Auwera, Prof. Dr. Karl, Rohrbacherstr. 62, Heidelberg. [O.M.]**  
**Baczewski, Max, Palfygasse 15 I, Wien XVII. [O.M.]**  
**Bässmann, Dr. Rud., Schwerin i. M. [O.M.]**  
**Baeyer, Geh. Rath, Prof. Dr. A. von, Arcis-Str. 1, München. [O.M.]**  
**Bailey, James R., University of Texas, Austin (Texas), U. S. A. [A.M.]**  
**Baither, Dr. Otto, Eiserne Hand 6, Frankfurt a. M. [O.M.]**  
**Baker, Dr. Charles F., Mason College Birmingham, England. [L.M.]**  
**Baker, Harry, Aluminium Co., Oldbury bei Birmingham. [O.M.]**  
**Baker, Prof. Philip S., Greencastle, Indiana, U. S. A. [O.M.]**  
**Balachowsky, Dmitry, Borsigstr. 28 II., Berlin N. [A.M.]**  
**Balay, Henri, Usine Gillet et fils, Lyon. [O.M.]**  
**Balbiano, Prof. Dr. Luigi, 12 Via Balbo, Rom. [O.M.]**  
**Baldracco, Dr. G., 14 via Giulio, Turin. [O.M.]**  
**Balke, Dr. Paul, Chem. Labor. d. physiol. Inst., Leipzig. [O.M.]**  
**Ballard, Harold, Johns Hopkins Univers., Baltimore, Md., U. S. A. [O.M.]**  
**Balló, Prof. Dr. M., Realschulgasse 7, Budapest, IV. [O.M.]**  
**Bally, Dr. Oskar, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]**  
**Bamberger, Prof. Dr. Eng., 34 Rigi-Str., Zürich IV. [L.M.]**  
**Bamberger, Dr. Heinr., Kronach (Bayern). [O.M.]**  
**Bammann, Dr. Hans, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]**  
**Bandrowski, Prof. Dr. Ernst von, Academie, Krakau. [O.M.]**  
**Bandrowski, Dr. Franz Xaver von, Przemyel, Galizien. [O.M.]**  
**Bangel, Georg, Chemiker, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]**  
**Bannan, John F., North Andover, Mass., U. S. A. [O.M.]**  
**Bannow, Dr. A., Schlesische Str. 16—19, Berlin SO. [O.M.]**  
**Banse, Dr. G., Chem. Fabr., Neuschloss bei Lampertheim. [O.M.]**  
**Barell, Dr. E., p. A. Hoffmann, Traub & Comp., Chem. Fabrik,  
Basel. [O.M.]**  
**Barker, Prof. Dr. G. F., Universität, Philadelphia, Pa. [L.M.]**  
**Barlow, Willy, Briennerstr. 45, München. [O.M.]**  
**Barnes, Hy. James, Phoenix Chemical Works, Hackney Wick  
London E. [L.M.]**  
**Barralet, Edgar S., Thistbelhwaite Rd. 13, London NE. [O.M.]**  
**Bartel, Alfred, Assist. am chem. Labor. d. Forstakad., Tharandt. [O.M.]**  
**Barth, Georg, Techn. Hochschule, München. [A.M.]**  
**Barth, Prof., Director Dr. Max, Rufach. [O.M.]**  
**Bartolotti, Prof. Dr. P., R. Ist. tecn. Basilicata, Melfi. [O.M.]**  
**Bartsch, W., Chem. Institut d. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]**  
**Base, Daniel, Johns Hopkins University, Baltimore. [O.M.]**

- v
- Baskerville, Charles, Chapel Hill, North Carolina, U.S.A. [O.M.]  
 Batt, Ludwig, Chem.-Inst., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Baubigny, Dr. Henri, 1 rue le Goff, Paris. [O.M.]  
 Baucke, H., Proefstation voor Bouwmaterialien, Prins Hendrikkade 14, Amsterdam. [O.M.]  
 Bauer, Hofrath Prof. Dr. A., Polytechnikum, Wien IV. [O.M.]  
 Bauer, Alexander, Chem. Labor. d. Universität, im Bernullianum, Basel. [A.M.]  
 Bauer, Dr. Herm., Keplerstr. 11, Stuttgart. [O.M.]  
 Bauke, Dr. Fritz, Gabelsbergerstr. 76a, München. [O.M.]  
 Baum, Friedr., Anlagen 29, Heidelberg. [O.M.]  
 Baumann, Georg, Mineralog. Institut, Universität, Breslau. [A.M.]  
 Baumann, Lucien, Rothes Meer bei Dornach. [O.M.]  
 Baumann, Mor., zur Palme, Zürich-Enge. [O.M.]  
 Baumann, Sigism., Mozartstr. 24, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Baumert, Dr. Georg, Privatdocent, Blumenthalstr. 4, Halle a. S. [O.M.]  
 Baumgärtel, K., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Baur, Dr. Albert, Gernrode a/Harz. [O.M.]  
 Bayer, Friedr., Director, Königstr. 146, Elberfeld. [O.M.]  
 Bayley, W. S., Colby University, Waterville, Maine, U. S. A. [O.M.]  
 Bazlen, Dr. Max, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, a. Rh. [O.M.]  
 Bechhold, Dr. Jacob, Neue Krüme 21, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Bechi, Dr. G. de, 43 rue de la chaussée d'Antin, Paris. [O.M.]  
 Beck, Carl, Bunsenstr. 18, Heidelberg. [A.M.]  
 Beck, Dr. Paul, Billwärder, Hamburg. [O.M.]  
 Becker, Dr. Julius, Berghausen bei Karlsruhe. [O.M.]  
 Becker, Dr. P., Adr. Wm. Noetzel, Moskau. [O.M.]  
 Beckh, Dr. Walter, Pleicherglacié 9, Würzburg. [O.M.]  
 Beckmann, Prof. Dr. Ernst Otto, Kasernenstr. 28, Erlangen. [O.M.]  
 Beckurts, Prof. Dr. H., Techn. Hochsch., Braunschweig. [O.M.]  
 Bedolow, Fred, Jack Road, Southport, Engl. [A.M.]  
 Bedson, Prof. Ph., Durham College of Physical Science, Newcastle-on-Tyne. [O.M.]  
 Beensch, Dr. Leo, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Beer, Reg.-Rath Dr. Alex., Jerusalemerstr. 18, Berlin C. [O.M.]  
 Behaghel, Wilh., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Behaghel von Adlerskron, Dr. H., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Béhal, Prof. Ang., 3 Boulev. Port Royal, Paris. [O.M.]  
 Behr, Dr. A., 17 Lawn Ridge Road, Orange, N. T., U. S. A. [O.M.]  
 Behrend, Prof. Dr. Rob., Callinstr. 23, Hannover. [O.M.]  
 Behrens, Dr. Herm. J., Osterwiöck, Harz. [O.M.]  
 Behseler, Heinrich, Albertstr. 14, Freiburg i. B. [P.M.]  
 Beil, Dr. A., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]

- Beilstein, Geh. Rath Prof. Dr. F., Mitglied der Kais. Academie der Wissenschaften, W-O, 8e Linie No. 17, St. Petersburg. [E.M.]
- Bein, Dr. phil., Oranienstr. 127, Berlin SW. [O.M.]
- Belli, Dr. L., Neue Mainzerstr. 35, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Bellmann, Dr. Th., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Belloni, Dr. Cesare, via Pattari 3, Mailand. [O.M.]
- Bělohoubek, Professor Dr. August, Ilakaulice 10, Prag. [O.M.]
- Bemmelen, Prof. Dr. J. M. van, Universität, Leiden. [O.M.]
- Bémont, Gustave, Rue du Cardinal Lemoine 21, Paris. [O.M.]
- Bemrose, Prof. Dr. Joseph, 56 Saint Famille Ltr., Montreal, Canada. [O.M.]
- Benack, Dr. J., Technische Hochschule, Darmstadt. [O.M.]
- Benda, Louis, Alzenquai 24 I, Zürich II. [A.M.]
- Bender, Dr. Fritz, Adr.: A. Leonhardt & Co., Mühlheim, Main. [O.M.]
- Bender, Dr. Joh. Georg, Gabelsbergerstr. 76a, München. [O.M.]
- Bendix, Dr. Paul, Weichserhofstr. 8, Cöln. [O.M.]
- Benedict, Dr. Francis Gano, 150 Huntington Ave., Boston, Mass. U. S. A. [O.M.]
- Bensley, Dr. H., Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton near Manchester. [O.M.]
- Bennert, Dr. Carl, Godesberg. [O.M.]
- Bentz, Ernst, 5. Demesne Rd., Whalley Range, Manchester. [O.M.]
- Berg, A., préparateur à la Faculté des Sciences, Marseille. [O.M.]
- Bergeat, Eugen, Fabrikant, Passau. [O.M.]
- Berghausen, Dr. Edw. J., 41 East 2<sup>d</sup> St., Cincinnati, Ohio. [O.M.]
- Bergmann, Dr. Ferd., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Bergmann, Dr. Fritz, Hauptstr. 1, Möckern bei Leiozig. [O.M.]
- Beringer, Dr. E., Sophienstr. 1a, Charlottenburg. [O.M.]
- Berlé, Dr. Bernhard, Leerbachestr. 18, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Berlien, Dr. E., Palmaille 7, Altona. [O.M.]
- Berndt, Dr. Louis, Chem. Fabrik, Griesheim a. M. [O.M.]
- Berneike, M. Louise, Santa Ana, California, U. S. A. [A.M.]
- Bernhart, Carl, Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Bernheimer, Dr. Oscar, Rannersdorf b. Schwechat b. Wien. [O.M.]
- Berns, Dr. Wilhelm, Friedland i. Böhmen. [O.M.]
- Bernthsen, Prof. Dr. Aug., L 7. 6a, Mannheim. [O.M.]
- Berthelot, Prof. Dr. M., Sénateur, Membre de l'Institut, 3 Rue Mazarin, Paris. [E.M.]
- Bertoni, Prof. Dr. Giac., Via B. Brin 4, Livorno, Mare. [O.M.]
- Bertram, Dr. Aug., Apotheker, Amtsstr. 1, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Bertram, Dr. Jul., Berlinerstr. 9, Leipzig. [O.M.]
- Besemfelder, Dir. Dr. Ed., Zuckerraffinerie, Oschersleben, Provinz Sachsen. [O.M.]

- Best, Dr. Otto, co. Fritzsche Bros., Garfield, New Jersey. [O.M.]  
 Resthorn, Dr. Emil, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Bentnagel, Dr. H., Köpenickerstr. 56, III, Berlin O. [O.M.]  
 Bewad, Iwan, Prof. am landw. u. forst. Inst., Nowaja-Alexandria  
 b. Warschau. [O.M.]  
 Beyer, Dr. Bruno, Bad. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Beyme, Dr. Fr., Adr.: Mayer & Müller, Markgrafenstr. 51, Berlin W. [O.M.]  
 Bialon, Konrad, Sophienstr. 19, Heidelberg. [O.M.]  
 Bibanow, N. A., Chemiker d. Türkischrothfärberei v. Peter Solowjew,  
 Kirschatsch, Gouvern. Wladimir. [O.M.]  
 Bickel, Dr. J. M., Wildegg, Schweiz. [O.M.]  
 Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen. [O.M.]  
 Biedermann, Dr. A., Lodz, Polen. [L.M.]  
 Biedermann, Prof. Dr. Rud., Kurfürstenstr. 83, Berlin W. [O.M.]  
 Biehringer, Dr. Joachim, techn. Hochschule, Braunschweig. [O.M.]  
 Bielschowski, Dr. O., chem. Fabrik, Lodz, Polen. [O.M.]  
 Bierer, J., Adr.: L. Durand, Huguenin & Co., Hünningen i. Els. [O.M.]  
 Bigelow, S. Lawrence, Karprinzenstr. 6, Leipzig [O.M.]  
 Bigot, Dr., Billwärder (Hamburg). [O.M.]  
 Billeter, Professor Dr. Otto, Neuchâtel. [O.M.]  
 Billitz, Géza, Fabbrica del latte condensato, Locate-Triulzi bei  
 Mailand. [O.M.]  
 Biltz, Prof. Dr. Heinr., Kapauenstr. 6, Greifswald. [O.M.]  
 Binda, Ambrosio, Chemiker, Porta Romana 122, Mailand. [O.M.]  
 Bindschedler, Dr. Rob., postl. Leopoldshöhe, Baden. [O.M.]  
 Binz, Dr. A., Rhodes, Middleton bei Manchester. [O.M.]  
 Birk, Rud., Spitalstr. 16, Erlangen. [O.M.]  
 Bischler, Dr. Aug., Plattenstr. 8, Zürich. [O.M.]  
 Bischoff, Dr. C., Werftstr. 20, Berlin NW. [O.M.]  
 Bischoff, Prof. Dr. Carl A., Thronfolgerboulevard 31, Riga. [O.M.]  
 Bischoff, Dr. Ernst, 227 East 19<sup>th</sup> Str., New York. [O.M.]  
 Bishop, Dr. Arthur W., Trivandrum, Travancore, India. [O.M.]  
 Bistrzycki, Prof. Dr. A., l. chem. Universität-Laboratorium, Frei-  
 burg, Schweiz. [O.M.]  
 Bizzarri, Prof. Dr. Decio, Istit. tecn. Industrial, Turin. [O.M.]  
 Blacher, Karl, Polytechnikum, Riga. [O.M.]  
 Blackshear, Dr. C. C., Woman's College, Baltimore, Maryland.  
 [O.M.]  
 Bladin, Dr. Joh. Adolph, Univ.-Labor., Upsala. [O.M.]  
 Blank, Dr. Albort, Polytechnikum, Aachen. [O.M.]  
 Blank, Dr. Aug., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Blank, Dr. O., Derfflingerstr. 15 II, Berlin. [O.M.]  
 Blank, Dr. P., Trezynietz, österr. Schlesien. [O.M.]  
 Blank, Dr. R., Lessingstr. 22, Berlin NW. [O.M.]

- Blaskopf, Dr. Carl, Berglauben No. 30, Meran, Süd-Tirol. [O.M.]  
 Blaskopf, Rudolf, Ullmannstr. 53-59, Wien XIV. [O.M.]  
 Blau, Dr. Fritz, Wollzeile 12, Wien I. [O.M.]  
 Bleier, Otto, Hohe Warte 40, Wien XIV. [O.M.]  
 Bloch, Dr. Karl, Kaiser Wilhelmstr. 67, Breslau. [O.M.]  
 Blochmann, Prof. Dr. R., Univ.-Lab., Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Bloem, Dr. Friedr., Cavalleriestr. 14, Düsseldorf. [O.M.]  
 Blomstrand, Professor C. W., Universität, Lund, Schweden. [O.M.]  
 Blumenfeld, S., Lazarethgasse 3, Wien IX. [O.M.]  
 Blumenthal, Dr. M., Grünau. [O.M.]  
 Boasson, J. Boas, Chemiker, 15 rue St. Dominique, Lyon. [O.M.]  
 Bodenstein, Dr. Max, Bismarckstr. 19 II, Heidelberg. [O.M.]  
 Bodlaender, Dr. Guido, Clausthal. [O.M.]  
 Böckel, Director Fr., Gernsheim a. Rh. [O.M.]  
 Boecking, Dr. O., Regents Park Road, London NW. [O.M.]  
 Böckler, Dr. Ang., Kgl. Industrieschule, Nürnberg. [O.M.]  
 Boedeker, Dr. Herm., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Boedtker, Dr. Eyvind, Chem. Laborator., Christiania. [O.M.]  
 Böhm, Dr. G., Lindenstr. 43, Nürnberg. [O.M.]  
 Böhmer, Dr. C., Invalidenstr. 42, Berlin N. [O.M.]  
 Böhlinger, Dr. Ad., Heilmannstr. 6 III, Hamburg-Barmbeck. [O.M.]  
 Bökmann, Dr. Otto, Bavariaring 24 I, München. [O.M.]  
 Böniger, Dr. M., Adr.: Kern & Sandoz, Basel. [O.M.]  
 Boerlage, J., Nymwegen, Holland. [O.M.]  
 Börnstein, Dr. Ernst, Schillstr. 9, Berlin W. [O.M.]  
 Boeseken, J., Vischmarkt, Groningen. [O.M.]  
 Büsler, Dr. Magnus, 106 Portland Street, Manchester, Engl. [O.M.]  
 Boessneck, Dr. Paul, i. F. Dr. Boessneck & Co., Glauchau i. S. [O.M.]  
 Böttcher, Dr. Willy, chem. Fabr., Grabow i. M. [O.M.]  
 Böttiger, Dr. Eduard, Reichstadt bei Böhm. Leipa. [O.M.]  
 Boettinger, Dr. Carl, Waldstr. 32, Darmstadt. [O.M.]  
 Böttlinger, Director Dr. Henry T., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Boguski, J. J. von, 33 Chlodna, Warschau. [A.M.]  
 Bohn, Dr. René, Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Bolam, Dr. Herbert Wm., Summerfield House, Leith, Schottl. [O.M.]  
 Bolle, Johann, Director der Landwirthsch.-Chem. Versuchs-Station,  
 Görz, Istrien. [O.M.]  
 Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Blücherstr. 19 III, Berlin SW.  
 [O.M.]  
 Bolton, Prof. Dr. H. C., Cosmos-Club, Washington D. C. [L.M.]  
 Bolza, Carl, Laborat. für angewandte Chemie, Erlangen. [A.M.]  
 Bondzyński, Dr. St., Plöckstr. 81, Heidelberg. [O.M.]  
 Boner, Dr. Heur., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 [O.M.]

- Bonhoeffer, Dr. Otto, Schelploh bei Eschede. [O.M.]  
 Bonna, Dr. August E., rue St. Léger 6, Genf. [O.M.]  
 Banné, Dr. Julius, Wiesbaden. [O.M.]  
 Bookman, S., East 62 Str., New York. [O.M.]  
 Bordet, Lucien, 181 Boulevard St. Germain, Paris. [O.M.]  
 Bornemann, F., Verden a. Aller. [O.M.]  
 Borosini, Aug. von, Chem. Laboratorium, Lausanne. [A.M.]  
 Bosscha, Dr. J., Bergdirector, Sambas, Borneo. [O.M.]  
 Bothamley, Ch. H., Wentworth, Weston-Super-Mare, Engl. [L.M.]  
 Bothof, Heinr., St. Ludwig i. Elsass. [O.M.]  
 Bott, Dr. W., Government Science Lecturer, Singapore. [O.M.]  
 Bouda, Dr. K., Brennhausgasse 1, Freiberg i. S. [O.M.]  
 Bourgeois, Dr. E., rue du Bosquet 22, Lüttich. [A.M.]  
 Bourgeois, Dr. Léon, Boulevard Henri IV, Paris. [O.M.]  
 Bouveault, Dr. Louis, 21 rue Chapponay, Lyon. [O.M.]  
 Bowman, Dr. Walker, co. Louisville Spirit Cared Tobacco Co.,  
 Louisville, Kentucky, U. S. A. [O.M.]  
 Boyd, Prof. Dr. D. R., Hartley Institution, Southampton, Engl. [A.M.]  
 Brack, Jakob, Adr.: L. Durand, Huguenin & Co., Hünigen i. E.  
 [O.M.]  
 Bradley, Prof. W. P., Wesleyan University, Middletown, Conn.,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Brandl, Dr. Josef, Pharm. Inst., Nussbaumstr. 26 I, München. [O.M.]  
 Brandt, Dr. Jules, Cosmanos-Josefthal, Böhmen. [O.M.]  
 Brantl, J., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Brascamp, E. W., Kerkstraat 254, Amsterdam. [O.M.]  
 Braach, Dr. Richard, Königstr. 42, Höchst a. M. [O.M.]  
 Bratschkoff, Georgi, Apotheker, Silistria, Bulgarien. [O.M.]  
 Braun, Julius von, Friedländerweg 24, Göttingen. [A.M.]  
 Brauner, Prof. Dr. B., Brennte-Gusse 1, Prag. [O.M.]  
 Brauns, Wilh., Fabrik giftfreier Farben, Quedlinburg. [O.M.]  
 Braunschweig, Dr. Emil, i. F.: Schiff, Srpek & Co., Kl. Schwechat  
 b. Wien. [O.M.]  
 Bredig, Dr. Georg, Högskola, Phys. Inst., Kungsgatan 30, Stockholm.  
 [O.M.]  
 Bredt, Dr. Julius, Chem. Inst. Poppelsdorf-Bonn. [O.M.]  
 Bredt, Dr. Paul, Unter-Barmen. [O.M.]  
 Breed, Mary B., 5317 Westminster Place, Pittsburgh, Pa., U. S. A.  
 [O.M.]  
 Bremer, Dr. G. J. W., Lehrer an der höheren Bürgerschule, Wester-  
 hafen, Rotterdam. [O.M.]  
 Bremer, Dr. Hermann, kgl. Untersuchungs-Anst., München. [O.M.]  
 Brénken, Dr. O., Hildeboldplatz 26, Köln. [O.M.]  
 Brentani, J., Lugano, Schweiz. [O.M.]

- Breslauer, Adolf, Sternwartstr. 3, Strassburg i. E. [A.M.]
- Breslauer, Dr. Max, Kleiststr. 28, Berlin W. [O.M.]
- Breull, Dr. P., Homburg v. d. Höhe. [O.M.]
- Brezina, Dr. Arist., Privat-Dozent, Burgring 7, Wien I. [O.M.]
- Brieger, Prof. Dr. Ludwig, Alexander-Ufer 2, Berlin NW. [O.M.]
- Briggs, T. Lynton, 357 Madison Street, Brooklyn, N. Y. [O.M.]
- Brochet, André, 12 rue Mabillon, Paris. [O.M.]
- Brömme, Dr. Ed., W. O. 12. Linie No. 37, St. Petersburg. [O.M.]
- Brömme, Dr. W., Wass. Ostr. 12. Linie No. 37, St. Petersburg. [O.M.]
- Brössler, Prof. Ignaz, Gödöllö, Ungarn. [O.M.]
- Bromberg, Dr. O., Spenerstr. 16, Berlin NW. [O.M.]
- Bronnert, Dr. E., Apotheker, Chemie-Schule, Mühlhausen i. E. [O.M.]
- Brooke, Dr. Arthur, Fenay Bridge, near Huddersfield, Engl. [O.M.]
- Brown, Prof. Dr. A. Cram, 8 Belgrave Crescent, Edinburgh. [L.M.]
- Brown, Frederic, University College, Auckland, New Zealand. [L.M.]
- Brown, George E., Tottenhall Road 112, Wolverhampton. [O.M.]
- Brown, Horace T., 47 Highstr., Burton on Trent. [O.M.]
- Brown, Prof. Dr. J. Campbell, Chemical Department, Univers. College, Liverpool. [O.M.]
- Brown, W. G., University of Missouri, Columbia, Missouri, U.S. A. [O.M.]
- Brühl, Prof. Dr. J. W., Rohrbacherstr. 54, Heidelberg. [O.M.]
- Brüning, Dr. Gustav von, Hindersinstr. 14, Berlin W. [O.M.]
- Brugnatelli, Prof. Dr. Luigi, Universität, Pavia. [O.M.]
- Brugnatelli, Prof. Dr. Tullio, Universität, Pavia. [O.M.]
- Brunck, Dr. H., Comm.-Rath, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Brunck, Dr. Otto, Chem. Laborat. d. Bergakad., Freiberg i. S. [O.M.]
- Brunck, Dr. R., Hohenzollernstr. 20, Dortmund. [O.M.]
- Bruneau, B., 39 rue des Poissonnières, St. Denis-Paris. [O.M.]
- Brunner, Prof. Dr. Heinr., Avenue Davel 3, Lausanne. [O.M.]
- Brunner, Dr. Philipp, Via Ghoga 2, Triest. [O.M.]
- Brunnschweiler, J., Zum Kaufhaus, Hauptweil, Thurgau. [O.M.]
- Bruyn, B. R. de, Hoogewoerd 40a, Leiden. [A.M.]
- Bucher, Dr. J. E., Tufts College, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Bucher, Rudolf von, Farbwerke, Leverkusen b. Mühlheim. [O.M.]
- Bucherer, Dr. Hans, Oberes Rheinufer 19 II., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Buchka, Prof. Dr. K. von, Kaiserl. Regierungsrath, Mitglied des Patentamtes Wichmannstr. 12a, Berlin W. [O.M.]
- Buchler, Director Herm., Chininfabrik, Braunschweig. [O.M.]
- Buchner, Prof. Dr. Ed., Kopplerstr. 20, Tübingen. [O.M.]
- Buchner, Ober-Medic.-Rath, Prof. Dr. L. A., Amalienstr. 91, München. [O.M.]
- Buchner, Max, Chem. Labor., Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]

- Buddeberg, Dr. Max, Farbenfabrik vorm. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln. [O.M.]
- Bücking, Dr. Rud., Städt. Chemiker, Steinstr. 97, Crefeld. [O.M.]
- Bülow, Dr. C., Chem. Labor., Tübingen. [O.M.]
- Bülow, Dr. Carl, Zollstr. 70, Geisenheim. [O.M.]
- Bürger, Dr. J., 1 Birch Avenue of Talbot Road, Old Trafford, Manchester. [O.M.]
- Bürgin, Dr. Hans, Avelais, Belgien. [O.M.]
- Büsdorf, Hans, Amalienstr. 13 II., München. [O.M.]
- Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld. [O.M.]
- Bukowiecki, C. von, Lowitz, Gouv. Warschau, Russ. Polen. [O.M.]
- Bullheimer, Friedr., Pharm. Inst., München. [O.M.]
- Bungenier, Director Dr. Henry, Bar-le-Duc. [O.M.]
- Bunsen, Prof. Dr. R., Wirkl. Geh. Hofrath, Excellenz, Heidelberg. [E.M.]
- Bunte, Prof. Dr. H., Hofrath, Nowacksanlage 13, Karlsruhe. [O.M.]
- Bunzel, Dr. Hugo, Luisenstr. 11, Griesheim a/M. [O.M.]
- Burckhardt, Eduard, p. A.: E. Staechelin & Co., St. Ludwig i/E. [O.M.]
- Burckhardt, Dr. Rud., Adr.: Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]
- Burden, Henry, Adr.: Deuerlich'sche Buchhandlung, Göttingen. [O.M.]
- Burgdorf, Dr. C., Rue de Lille 222, Roubaix, Nord. [O.M.]
- Burghard, Dr. Aug., Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Burkard, Dr. E., Metallwaarenfabrik, Berndorf, N.-Oest. [O.M.]
- Burkart, Dr. Eduard, Rennergasse 22-24, Brünn. [O.M.]
- Burkhard, Dr. G., Alte Jacobstr. 172, Berlin SW. [O.M.]
- Burkhardt, Adolf, Niemansweg 28, Kiel. [O.M.]
- Burkhardt, Dr. J. B., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Burn, James T. W., Victoria Park, Forres, Schottl. [O.M.]
- Burney, Dr. W. B., Columbia, S. C., U. S. A. [O.M.]
- Burr, Edmond C., 1722 Vallejo Street, San Francisco. [O.M.]
- Burrough, Horace, 1130 Lafayette Ave., Baltimore, Md., U. S. A. [O.M.]
- Burwell, Arthur W., 208 Superiorstr., Cleveland, Ohio. [O.M.]
- Busch, Dr. A., c. o. J. Levinstein & Co., Blackley bei Manchester, Engl. [O.M.]
- Busch, Dr. Max, Chem. Univers.-Labor., Erlangen. [O.M.]
- Bushong, Frank W., College of Emporia, Emporia, Kansas, U. S. A. [O.M.]
- Buss, August, Gr. Frankfurterstr. 85 I., Berlin NO. [A.M.]
- Buss, Friedr., Techn. Hochschule, Darmstadt. [O.M.]
- Buss, Dr. Hans, Chem. Fabr. Binschedler, postl. Leopoldshöhe. [O.M.]
- Busse, Dr. Georg, Orleansstr. 14 II, Cassel. [O.M.]
- Byk, Dr. H., Luisenstr. 35 I, Berlin NW. [O.M.]
- Bylert, Dr. A. van, s'Lands Plantentuin, Buitenzorg (Java). [O.M.]

- Cain, Dr. John, Stubbins Villa, Stubbins, W. Manchester. [O.M.]
- Cajar, Hermann, Hôtel Terminus, Freiburg (Schweiz). [A.M.]
- Callenbach, Dr. Joh. Anton, Stationsweg, Bussum, Holland [O.M.]
- Cameron, Prof. F. K., The Catholic University of Amerika, Washington D. C., U.S.A. [O.M.]
- Campenhausen, Dr. G. Baron von, Orellen, Livland. Russland. [A.M.]
- Cannizzaro, Professor S., Universität, Rom. [E.M.]
- Cantzler, Dr. August, Einhorn-Apothek, Bamberg. [O.M.]
- Carl, Dr. R. W., Rheinau b. Mannheim. [O.M.]
- Carlson, Dr. Max, Wildschütz bei Deuben, Bez. Halle a. S. [O.M.]
- Carnelutti, Prof. Dr. G., Mailand. [O.M.]
- Caro, Hofrath, Dr. Heinr., C 8 No. 9, Mannheim. [O.M.]
- Casares, Prof. Dr. Joacé, Universität, Barcelona. [A.M.]
- Cavallo, Dr. Wilh., p. Adr.: Hrn. C. Schaeuffelen, Heilbronn a. N. [O.M.]
- Cebrian, Franz, Grolmannstr. 15 II, Charlottenburg. [A.M.]
- Ceresole, Dr. M., Bad. Anilin- u. Sodaf., Neuville s. Saône. [O.M.]
- Cerkez, Dr. Stephan G., Strada Scaunde 52, Bukarest. [O.M.]
- Chalmot, Dr. G. de, p. A. Willson, Aluminium, Co., Spray, N. C., U. S. A. [O.M.]
- Chamberlin, W. E., 60 North Cedar Avenue, Oberlin Ohio, U.S.A. [O.M.]
- Chandler, Prof. Dr. C. F., School of Mines, Columbia College, New York. [L.M.]
- Chapman, Alfred C., St. Kierans, York Road, West Norwood, London SE. [O.M.]
- Chapman, Mary, 84 Charles Str., Boston, Mass. [O.M.]
- Charon, Ernest, 27 Rue des Boulangers, Paris. [O.M.]
- Chattaway, F. D., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Chierichetti, Guido, Kirchstr. 27, Berlin NW. [O.M.]
- Christomanos, Professor Dr. A., Universität, Athen. [O.M.]
- Chuit, Dr. Philippe, 10 Guttenberg, Genf. [O.M.]
- Ciamician, Prof. Dr. Giacomo, Universität, Bologna. [O.M.]
- Clairmont, Dr. W. G., co. calico print works, Schlüsselburg, St. Petersburg. [O.M.]
- Claisen, Prof. Dr. L., Lab. d. techn. Hochsch., Aachen. [O.M.]
- Clarke, Prof. F. W., Geological Survey, Washington, D. C. [O.M.]
- Classen, Geh. Rath Prof. Dr. A., Polytechnikum, Aachen. [O.M.]
- Claus, William H., 31 Mauldette Rd, Wittington, Manchester. [O.M.]
- Clauser, Robert, Technische Hochschule, Wien IV. [A.M.]
- Clemm, Dr. Ad., Mannheim. [O.M.]
- Clemm, Dr. August von, Commerzienrath, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Clemm, Dr. Aug. O., Mannheim, L. 9 I. [O.M.]

- Clemm, Dr. Carl, Commerzienrath, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Clemm, Hans, Düsternbrook 40, Kiel. [O.M.]  
 Clermont, Ph. de, Chemiker, 8 Boulevard St. Michel, Paris. [O.M.]  
 Cleve, Prof. Dr. P. T., Universität, Upsala. [O.M.]  
 Clowes, Prof. Dr. Frank, D. Sc. Lond. University College, Nottingham, England. [L.M.]  
 Coates, Prof. Charles E., Baton Rouge L. A. Louisiana State University, U. S. A. [O.M.]  
 Cobenzl, Alb., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Coggeshall, Dr. G. W., Boylston Hall, Cambridge, Mass. [A.M.]  
 Cohen, E. J., Heerengracht 106, Amsterdam. [O.M.]  
 Cohen, Dr. J. B., Yorkshire College, Leeds. [O.M.]  
 Cohn, Dr. Georg, Gabelsbergerstr. 67, München. [O.M.]  
 Cohn, Prof. Dr. Lassar, Copernikusstr. 3/4, Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Cohn, Dr. Paul, Zelinkagasse 13, Wien I. [O.M.]  
 Cohn, Dr. Rud., Königsberg i. Pr., Kantstr. 10. [O.M.]  
 Colby, Ch. E., School of Mines, Columbia College, New York. [O.M.]  
 Collie, Dr. John Norman, Chemical Laboratory, Univers. College, Gower Street, London. [O.M.]  
 Collin, Dr. August, Paisley, Scotland. [O.M.]  
 Collischonn, Dr. Fr., Mombach. [O.M.]  
 Colman, Dr. Harold G., 23 Stirling Road, Edgbaston, Birmingham. [L.M.]  
 Colman, James, Nollendorf Platz 2, Berlin W. [O.M.]  
 Comey, Dr. Arthur M., 11 Sacramentstr., Cambridge, Mass. [O.M.]  
 Conen, Dr. J., Adr.: E. Tornquist & Co., Maipii 35, Buenos-Aires. [O.M.]  
 Conrad, Prof. Dr. M., Königl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg. [O.M.]  
 Constam, Dr. E. J., Privatdocent, Bahnhofstr. 53, Zürich. [O.M.]  
 Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, aux Baumettes, Nizza. [L.M.]  
 Cornelison, R. W., Care Mc. Kenzie Bros & Hill, Watsessing, New Jersey, Brooklyn, N. J., U. S. A. [O.M.]  
 Cornelson, A., Univ.-Labor., Bern. [O.M.]  
 Corti, Arnold, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Cossa, Director Prof. Dr. Alph., Turin. [O.M.]  
 Coste, John, H., 206 Amburst Road, Hackney E., London. [A.M.]  
 Counselor, Prof. Dr. Constantin, Forstakademie, Hann. Münden. [O.M.]  
 Couvée, Dr. J. J., Utrecht, Holland. [O.M.]  
 Crafts, Prof. J. M., 59 Marlborough Street, Boston, Mass. [O.M.]  
 Cramer, Dr. Carl, Fabrique d'aniline, Neuville s. Saône, Rhône. (Frankreich). [O.M.]  
 Crayen, Dr. Gustav, Passaic, New Jersey, U. S. A. [O.M.]  
 Crépieux, Dr. P., Chem.-Inst., Genf. [O.M.]  
 Crismer, Prof. Léon, École Militaire, rue de la Concorde 58, Brüssel. [O.M.]

- Crompton, Holland, Heath. House, New End Square, Hampstead, London NW. [O.M.]
- Cronheim, Dr. Walter, Landwirtschaftl. Institut, Tragheimer-Kirchen-Str. 77a, Königsberg. [O.M.]
- Croninger, Dr. Adolf, Mainzer Landstr. 1, Höchst a. M. [O.M.]
- Cross, Chs. Fred., 4 New Street, Lincoln's Inn., London W. C. [O.M.]
- Crossley, Dr. A. W., Chemical Laboratory St. Thomas' Hospital, London S. E., Engl. [O.M.]
- Culman, Dr. Julius, Farbenfabriken of Elberfeld Company, 77 William Street, New York, N. Y., U. S. A. [O.M.]
- Curtiss, Dr. R. S., Universität, Chicago. [O.M.]
- Curtius, Geh. Rath Prof. Dr. Th., Chem. Institut, Kiel. [O.M.]
- Curtman, Prof. Dr. Ch. O., 3718 North 9. St., St. Louis, Mo. [O.M.]
- Czerny, H., Sophienstr. 1, Heidelberg. [A.M.]
- Czopp, Dr. Natan, Petroleum Raffinerie, Wisniewski & Co. Drohobyer i. Galizien. [A.M.]
- Daboust, C., 39 rue des Poissonnières, St. Denis, Paris. [O.M.]
- Dacomo, Prof. Dr. Girolamo, Modena. [O.M.]
- Daecke, K. F., Fabrikbesitzer, Bergheimerstr. 50, Heidelberg. [O.M.]
- Dändliker, G. Ed., Rapperswyl b. Zürich. [O.M.]
- Dahl, G. A., Loherstr. 23, Barmen. [O.M.]
- Dains, J. F. B., University of Chicago, Chicago. [O.M.]
- Damm, Dr. Gust., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Butirki b. Moskau. [O.M.]
- Danziger, Karl, Brounbacherstr. 39, Würzburg. [O.M.]
- Darapsky, August, Rothhäusergasse 13 1, Strassburg i. E. [A.M.]
- Darbishire, Fr. Vernon, Rossplatz 12 1, Leipzig. [O.M.]
- Darby, Stephen, 140 Leadeuhallstr., London E. C. [O.M.]
- Darmstädter, Dr. L., Stülerstr. 7, Berlin W. [O.M.]
- Daum, R., Müllerstr. 170/71, Berlin N. [O.M.]
- Davenport, Dr. Bennett F., 161 Tremont Street, Boston, Mass. [O.M.]
- Davidis, Ernst, Chem. Inst., Kiel. [O.M.]
- Dawson, Dr. Dan., Moor View, Crosland Moor, Huddersfield. [O.M.]
- Debus, Prof. Dr. Heinrich, Schlangenberg 4, Cassel. [O.M.]
- Dechend, Dr. F. von, Kais. Reg.-Rath, Kaiserin-Augustastr. 75/76. Berlin W. [O.M.]
- Dedichen, Dr. Georg, Christiania. [O.M.]
- Dedichen, Jens, Charlottenburg, Spreestr. 1. [O.M.]
- Deering, W. H., Royal Arsenal, London. [O.M.]
- Dehn, Dr. Fr., Goslar am Harz. [O.M.]
- Degner, Dr. Otto, Hölderlinstr. 63, Tübingen. [A.M.]
- Dekkers, Dr. P. J., Willemstraat 1, s'Gravenhage. [O.M.]
- Delacre, Prof. Dr. M., 129 Chaussée de Coutrai, Gand, Belg. [O.M.]
- Delbrück, Prof. Dr. Max, Fasanenstr. 44, Berlin W. [O.M.]

- Delitsch, Gottfr., 12 Stirling Road, Trinity, Edinburg. [O.M.]  
 Demel, Prof. W., Troppau, Oesterr.-Schlesien. [O.M.]  
 Demeler, Karl, Wasserturmstr. 2, Erlangen. [A.M.]  
 Demjanoff, Nikolaus, Assist. a. chem. Lab. d. landw. Akademie  
 Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau. [O.M.]  
 Demuth, Dr. Robert, Seilerstr. 26, Elberfeld. [O.M.]  
 Deninger, Dr. A., Mainz. [O.M.]  
 Dennstedt, Prof. Dr. M., Domstr. 5, Uhlenhorst, Hamburg. [O.M.]  
 Derlon, Hans, Sternwartenstr. 27, Leipzig. [O.M.]  
 Desbout, Dr. Constantin, Slawjansk, Charkower Gouv., Russl. [O.M.]  
 Desch, C. H., 7 John Street, Stratford on Avon, Engl. [O.M.]  
 Dessauer, Dr. Hans, Aschaffenburg. [O.M.]  
 Deut, Frankland, Arcisstr. 1, München. [A.M.]  
 Deutsch, Dr. Alfred, Blumeshof 15, Berlin W. [O.M.]  
 Devrient, Arthur, Königstr. 13 I, Leipzig. [O.M.]  
 Dickerson, Ed. N., 15 Wallstr., New York. [O.M.]  
 Dieck, Willi, Chem. Labor. d. Universität, Lausanne. [A.M.]  
 Dieckhoff, Dr. Emil, Techn. Hochschule, Karlsruhe i. B. [O.M.]  
 Dieckmann, Dr. W., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.  
 [O.M.]  
 Diehl, Dr. Ludwig, 13 rue Levrier, Genf. [O.M.]  
 Diehl, Dr. Theod., Act.-Ges. für Anilinfabrication, Berlin SO. [O.M.]  
 Dienstbach, M., Hengasse 8, Heidelberg. [O.M.]  
 Diepolder, Emil, G. 70, Regensburg. [O.M.]  
 Dieterle, Dr. W., Feuerbach. [O.M.]  
 Dietsch, Benjamin, Mühlgraben b. Riga. [O.M.]  
 Dietschy, K., Chem. Inst. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Dischinger, Adolf, Loschgestr. 84 II, Erlangen. [O.M.]  
 Dittrich, Dr. Max, Heidelberg. [O.M.]  
 Divers, Prof. Dr. E., F. R. S., Hongo, Tokyo, Japan. [L.M.]  
 Dixon, Alfred, c. o. Read Holliday & Sons, Huddersfield. [O.M.]  
 Dobbie, James J., University of North Wales, Bangor. [O.M.]  
 Dobbin, Dr. Leonard, Universität, Edinburg [O.M.]  
 Dobreff, Prof. Dr. N., General-Inspector am Unterrichtsministerium  
 Sofia, Bulgarien. [O.M.]  
 Dobrin, C., Südenstr. 29 I, Berlin. [O.M.]  
 Dodge, Dr. Frank D., 137 Waterstr., Brooklyn, N. Y. [O.M.]  
 Doebner, Prof. Dr. O., Albrechtstr. 3, Halle a. S. [O.M.]  
 Dohme, Dr. A. R. L., Sharp & Dhome, Baltimore, Md. [O.M.]  
 Dohru, Max, Gaisbergstr. 19, Heidelberg. [O.M.]  
 Domeier, Albert, 13 St. Mary at Hill, London E. C. [O.M.]  
 Donat, Heinrich, Chem. Labor., Technische Hochschule, München.  
 [A.M.]  
 Donath, Prof. Eduard, k. k. techn. Hochschule, Brünn. [O.M.]

- Donath, Dr. Julius, Göttergasse 3, Budapest V. [O.M.]  
 Donnan, Dr. Fred., Knesebeckstr. 3 III, Charlottenburg. [O.M.]  
 Doremus, Dr. Ch. A., 92 Lex Avenue, New York. [O.M.]  
 Dorp, Dr. W. A. van, 170 Heerengracht, Amsterdam. [O.M.]  
 Doyer, Dr. J. W., Amersfoort, Holland. [O.M.]  
 Dralle, Dr. E., Friedensallee 83, Altona-Ottensen. [O.M.]  
 Drechsel, Prof. Dr. E., Kanonenweg 18, Bern. [O.M.]  
 Drehschmidt, Dr. H., Chemiker, Müllerstr. 184<sup>a</sup>, Berlin N. [O.M.]  
 Dressel, Dr. Oskar, Leverkusen b. Mühlheim a. Rh. [O.M.]  
 Dreyfus, Dr. J., Spalenberg 39, Basel. [O.M.]  
 Dreyfuss, Dr. Charles, Clayton Aniline Co. Ltd., Clayton bei  
 Manchester. [O.M.]  
 Dreyfuss, Sylvain L., North Road, Clayton bei Manchester. [O.M.]  
 Driedger, Adolf, Köpenickerstr. 1 III, Berlin SO. [O.M.]  
 Drossbach, Dr. G. Paul, Fabrikant, Deuben-Dresden. [O.M.]  
 Duden, Dr. Paul, Univers.-Labor., Jena. [O.M.]  
 Dudley, Prof. William L., Vanderbilt University, Nashville, Tenn.  
 U. S. A. [L.M.]  
 Düll, Dr. Georg, Einhuberstr. 4 II, München. [O.M.]  
 Dünschmann, Dr. Max, Käferthalerstr. 224, Mannheim. [O.M.]  
 Dusterbehn, Dr. F., Höchst a. M. [O.M.]  
 Duisberg, Dr. Carl, Gustavstr. 12, Elberfeld. [O.M.]  
 Duncklenberg, R., Adr.: J. C. Duncklenberg, Elberfeld. [O.M.]  
 Dunstan, Prof. Wyndham R., 17 Bloomsbury Square, London (W. C.)  
 [O.M.]  
 Duvillier, Prof. Dr. E., Faculté des Sciences, Marseille. [O.M.]  
 Dyckerhoff, Dr. K., Duisburg-Wanheimerort. [O.M.]  
 Dyckerhoff, Dr. Oskar, Compagnie Royale Asturienne, Avilés,  
 Prov. Asturias, Spanien. [O.M.]  
 Dyckerhoff, A., Cöthenerstr. 46, Berlin SW. [O.M.]  
 Dymond, Thomas S., 17 Bloomsbury Square, London. [O.M.]  
 Dzierzowski, Dr. S. von, Chem. Lab. d. Inst. f. exp. Medicin,  
 St. Petersburg. [O.M.]  
 Easterfield, Thomas H., University, Cambridge. [O.M.]  
 Ebel, Dr. Adolf, Chemiker, Wiesbaden. [O.M.]  
 Eberhard, Arwed, Demidow pereulok No. 2, St. Petersburg. [O.M.]  
 Eberhard, Dr. O., Canalstr. 12, Ludwigslust. [O.M.]  
 Eberhardt, Dr. Carl, Schwertstr. 117, Crefeld. [O.M.]  
 Ebert, Dr. Gustav, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Ebert, Dr. Herm., Chemiker, Bahnstr. 4, Höchst a. M. [O.M.]  
 Ebert, Dr. Robert, Fabrik chem. Präparate, Höngg bei Zürich.  
 [O.M.]  
 Eberwein, J. Aug., Director, Via Felice Lotti, Pontedera bei Pisa. [O.M.]  
 Ebrard, Dr. Rud., Gesellschaft für chem. Industrie, Basel. [O.M.]

- Ebstein, Geh. Med.-Rath, Professor Dr. W., Weender Chaussee 3, Göttingen. [O.M.]
- Eckart, Dr. Carl, Spitalapotheke, Nürnberg. [O.M.]
- Eckenroth, Dr. Hugo, Vorsteher des chemischen Instituts zu Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Eckstein, Dr. F., Hetzelstr. 9, Neustadt a. d. Haardt. [O.M.]
- Edeleanu, Dr. L. Taurului 26, Bukarest. [O.M.]
- Edinger, Dr. Alb., Privatdocent, Schwimmbadstr. 16, Freiburg i. B. [O.M.]
- Effront, Prof. Dr. Jean, 72 Rue du Marais, Brüssel. [O.M.]
- Ehestädt, Dr. Paul, Adler-Apotheke, Pankow b. Berlin. [O.M.]
- Ehrenberg, Dr. Alex., Hochstr. 45, Darmstadt. [O.M.]
- Ehret, Herm., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Ehrhardt, Dr. E. F., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Ehring, Dr. Carl, Rothenburg 45, Münster i. W. [O.M.]
- Ehrlich, Geh. Medizin.-Rath, Prof. Dr. P., Lützowstr. 88, Berlin W. [O.M.]
- Ehrmann, Ed., 33 Rue des Poissonnières, St. Denis bei Paris. [O.M.]
- Eibner, Dr. Alexander, Gewürzmühlstr. 40/41, München. [O.M.]
- Eichengrün, Dr. Arthur, Farbenfabrik von Fr. Bayer, Elberfeld. [O.M.]
- Eickemeyer, Dr. Carl, Chemikalienfabrik, Mainthal bei Griesheim a. M. [O.M.]
- Eicker, Dr. Karl, Bünde i. W. [O.M.]
- Eiermann, Dr. Karl, Weinstr. 29, Fürth, Bayern. [A.M.]
- Eigel, Dr. Georg, Godesberg. [O.M.]
- Einhorn, Professor Dr. Alfr., Schellingstr. 89 II, München. [O.M.]
- Eitner, Dr. Paul, Mittermaierstr. 8, Heidelberg. [O.M.]
- Ekker, E. H., Schule für Handel, Nyverheid Enschede, Holland. [O.M.]
- Ekstrand, Dr. A. G., Saltmataregatan 5, Stockholm. [O.M.]
- Elb, Max, Fabrikbesitzer, Lüttichaustr. 21, Dresden-A. [O.M.]
- Elbs, Prof. Dr. K., Physik.-Chem. Labor., Giessen. [O.M.]
- Eliasberg, Dr. F., Omegna, Italien (Piemont). [O.M.]
- Elion, Dr. H., Westzeedyk 76, Rotterdam. [O.M.]
- Elkan, Dr. Theodor, Tegelerstr. 15, Berlin N. [O.M.]
- Ellinger, Dr. Alexander, Schiffleutstaden 42, Strassburg. [O.M.]
- Elsaesser, Dr. Emil, Adr.: Dahl & Comp., Barmen. [O.M.]
- Elsner, Dr. O., Bornstr. 47, Dortmund. [O.M.]
- Eltzbacher, Dr. Fr., Untersachsenhausen 9, Cöln. [O.M.]
- Embden, Dr. F. C. E. van, Apotheker, Utrecht. [O.M.]
- Emich, Prof. F., Techn. Hochschule, Graz, Steiermark. [O.M.]
- Emmerling, Prof. Dr. A., Muhlstr. 11, Kiel. [O.M.]
- Emmerling, Dr. Oskar, Knesebeckstr. 86, Charlottenburg. [O.M.]
- Emmert, August, Dominikanerplatz 4, Würzburg. [O.M.]
- Endemann, Dr. Herm., 23 Williamstr., New York. [O.M.]

- Engelhorn, Dr. Friedr., A. I. 3, Mannheim. [O.M.]  
 Engelmann, Dr. Franz, Oberlössnitz-Radebeul. [O.M.]  
 Engler, Geh. Hofrath, Prof. Dr. C., Wörthstr. 2, Karlsruhe i. B. [O.M.]  
 Ephraim, Dr. Julius, Wibelstr. 31, Berlin SW. 48. [O.M.]  
 Epstein, Stanislaus, Ringplatz 12, Krakau, Oesterreich. [A.M.]  
 Epstein, Dr. Wilh., p. Adr.: Hrn. Bernard Hirschberg, Moskau. [O.M.]  
 Epstein von Melnik, W., Kleinhünigen b. Basel. [O.M.]  
 Erb, G., Seegarten 2, Heidelberg. [O.M.]  
 Erbstein, Dr. Karl, Frauengasse 7, Jena. [O.M.]  
 Erdmann, Dr. Ernst, Wettinerstr. 33, Halle a. S. [O.M.]  
 Erdmann, Prof. Dr. Hugo, Friedrichstr. 52 I, Halle a. S. [O.M.]  
 Erlenbach, Dr. Arnold, Wallnertheaterstr. 6 I, Berlin O. [O.M.]  
 Erlenmeyer, Prof. Dr. E., Aschaffenburg. [O.M.]  
 Erlenmeyer, Dr. E. jun., Univers.-Lab., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Erp, H. van, Rynkade 2, Leiden. [O.M.]  
 Erréra, Prof. Dr. Léon, 1 rue Stéphanie, Brüssel. [L.M.]  
 Escales, Dr. E. R., Zirkel 25a, Karlsruhe. [O.M.]  
 Eschenbach, Dr. P., I. Chem. Institut, Georgenstr. 35, Berlin NW.  
 [O.M.]  
 Escherich, Ferd., Elvirastr. 4 II, München. [O.M.]  
 Eschke, R., Bibliothekar, Johannisstr. 19, Jena. [O.M.]  
 Eschweiler, Dr. W., Technische Hochschule, Hannover. [O.M.]  
 Étard, Dr. A., 5 rue Vauquelin, Paris. [O.M.]  
 Ettliger, Dr. J., Artilleriestr. 6 II, Berlin N. [O.M.]  
 Euler, Hans von, Potsdamerstr. 20, Berlin W. [O.M.]  
 Euler, Dr. Wilhelm, Emilienstr. 24 I, Leipzig. [O.M.]  
 Evans, Dr. Thomas, American Cotton Oil Co, 46 Cedarstr., New York,  
 [O.M.]  
 Evans, W. P., Newtown, Wellington, Neuseeland. [O.M.]  
 Evers, Dr. Ferd., Ahnfeldstr. 73, Düsseldorf. [O.M.]  
 Eykman, Prof. J. F., Vondelstr. 18, Amsterdam. [O.M.]  
 Fabinyi, Prof. Dr. Rud., Museungarten, Kolozovár, Ungarn. [O.M.]  
 Fahlberg, Dr. Const., Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe. [O.M.]  
 Falck, Prof. Dr. F. A., Brunswickerstr. 11, Kiel. [O.M.]  
 Falck, Dr. Rich., Friedberg i. Hessen. [A.M.]  
 Fassbender, Dr. Fritz, St. Gallen. [O.M.]  
 Fauconnier, Adrien, 36 Boulevard des Invalides, Paris. [L.M.]  
 Faust, Dr. Aug., Göttingen. [O.M.]  
 Faust, Edwin, St., Karlstr. 14 IV, München. [O.M.]  
 Faworsky, A., Techn. Univers.-Laborat., St. Petersburg. [O.M.]  
 Fay, Dr. Henry, Mass. Institute of Technology, Boston, Mass. [O.M.]  
 Fay, Wetherbee Irwing, Winsted, Connecticut, U. S. A. [O.M.]  
 Fehlert, C., Ingenieur, Dorotheenstr. 32, Berlin NW. [O.M.]  
 Feilmann, Ernst, Clausiusstr. 7, Zürich IV. [A.M.]

- Feist, Dr. Franz, 190 Freiestr., Zürich V. [O.M.]  
 Feitler, Dr. S., Technische Hochschule, Brünn. [O.M.]  
 Feldmann, Dr. M., Adr.: Jacob Feldmann, Odessa. [O.M.]  
 Fenton, H. J. H., 77 Regent Street, Cambridge. [O.M.]  
 Ferenczy, Andreas, Dittrichsteingasse 8, Th. 18, Wien IX. [O.M.]  
 Ferguson, Hubert, Prince Regents Wharf, Victoria Docks, London E.  
 [O.M.]  
 Ferguson, Prof. John, Universität, Glasgow. [L.M.]  
 Fernandez-Krug, Dr. P., Marienplatz, Gross-Lichterfelde. [O.M.]  
 Fernbach, Dr. Aug., 25 Rue Dutot, Paris. [O.M.]  
 Ferrand, Lucien, 9 Rue de Villersexel, Paris. [O.M.]  
 Ferreira da Silva, Prof. A. J., Oporto, Portugal. [O.M.]  
 Fertig, Eduard, Thalstr. 2, Jena. [A.M.]  
 Feurer, Dr. J., Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Fèvre, Dr. Alb., Fabrique de produits chimiques du Pecq près  
 Paris. [O.M.]  
 Fichter, Dr. Fritz, Aeschengraben 28, Basel. [O.M.]  
 Fickert, Dr. E., Dippoldiswolderstr. 11 pt., Dresden-A. [O.M.]  
 Field, Eleanor, Royal Holloway College, Egham, Engl. [O.M.]  
 Fileti, Prof. Dr. Michele, Via di Po 16, Turin. [O.M.]  
 Finckh, Dr. C., Hofrath, Biberach. [O.M.]  
 Finger, Dr. Hermann, Ludwigstr. 30, Giessen. [O.M.]  
 Fink, E., 2011 Wellsstr., Milwaukee, Wis., U. S. A. [O.M.]  
 Finkelstein, Dr. Berthold, Fabrikbesitzer, Leipzig-Lindenau. [O.M.]  
 Finkenbeiner, H., Techn. Hochschule, Charlottenburg. [O.M.]  
 Finkener, Prof. Dr. R., Burggrafenstr. 2<sup>a</sup>, Berlin W. [O.M.]  
 Fiquet, Dr., Faculté de Médecine, Labor. de Chimie, Paris. [A.M.]  
 Fischer, Dr. Bernhard, Director d. chem. Untersuchungsamtes, Kloster-  
 str. 74, Breslau. [O. M.]  
 Fischer, Prof. Dr. Emil, Dorotheenstr. 10, Berlin NW. [O.M.]  
 Fischer, Dr. Eugen, Adr.: Kalle u. Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]  
 Fischer, Dr. F., Wilhelm-Weberstr. 26, Göttingen. [O.M.]  
 Fischer, Fr., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Fischer, Dr. Gustav, Adr.: Kalle & Co., Biebrich a. Rh. [O.M.]  
 Fischer, Prof. Heinrich, Mödling b. Wien. [O.M.]  
 Fischer, Prof. Dr. O., Chem. Laborat., Erlangen. [O. M.]  
 Fischer, Dr. Paul, Adr.: Pabst Brewing Co., Milwaukee, Wis. [O.M.]  
 Fischer, Rich., 1108 W. Johnsonstr., Madison, Wisconsin, U. S. A.  
 [O.M.]  
 Fischer, Dr. Wilhelm, Zehntstr., Schweinfurt a. M. [O.M.]  
 Fischesser, Alfr., Lutterbach. [O.M.]  
 Fisher, W. W., 5 St. Margarets Road, Oxford. [O.M.]  
 Fittica, Prof. Dr. F., Chem. Inst., Marburg i. H. [O.M.]  
 Fittig, Prof. Dr. R., Universität, Strassburg i. E. [O.M.]

- Flatau, Dr. J., Melanchthonstr. 28 II, Berlin NW. [O.M.]  
 Flawitzky, Prof. Dr. F., Universität, Kasan. [O.M.]  
 Fleischer, Prof. Dr. R., Erlangen. [O.M.]  
 Fleischer, Prof. Dr. M., Invalidenstr. 42, Berlin N. [O.M.]  
 Fleitmann, Dr. Theodor, Iserlohn. [O.M.]  
 Flemming, Dr. Hugo, Kalk. [O.M.]  
 Flimm, Dr. W., Chem. Fabr. von Merck, Darmstadt. [O.M.]  
 Flint, Dr. E. R., Amherst, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Foecking, Dr. L., Alizarinfabrik, Eitorf. [O.M.]  
 Förster, Dr. Fritz, Techn. Hochschule, Dresden. [O.M.]  
 Förster, Dr. K., Ottostr. 3 I, Cölln a. d. Elbe. [O.M.]  
 Försterling, Dr. Hans, Pretoria, Transvaal. [O.M.]  
 Foggie, John, Dundee, Univ. College. [O.M.]  
 Fogh, Dr. Joh., Amiciery 25, Kopenhagen V. [O.M.]  
 Fontein, Director W. A. C., Harlingen, Holland. [A.M.]  
 Forbes, F. B., 60 Orchardstr., W. Somerville, Mass. [O.M.]  
 Forsling, Sven Emil, Univers.-Laboratorium, Upsala. [O.M.]  
 Forst, Dr. C., Schifferstr. 84, Sachsenhausen, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Forster, Dr. Arthur, Gerichts- u. Handels-Chemiker, Reichsstr. 28,  
 Plauen i. Voigtl. [O.M.]  
 Forster, Prof. Dr. J., Hygien. Univ.-Laborat., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Forster, Dr. Martin O., Royal College of Science, South Kensington,  
 SW. London. [O.M.]  
 Fortmann, G., Chem. Fabrik, Grünau bei Berlin. [O.M.]  
 Fortner, Dr. Paul, Halbärthgasse 5, Graz. [O.M.]  
 Foucar, Georg, Arcisstr. 1, München. [A.M.]  
 Fourneaux, Emile, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Fraenkel, Ernst, Leobschütz i. Schles. [A.M.]  
 Fraenkel, Dr. J., Lützowstr. 80, Berlin W. [O.M.]  
 Framm, Dr. Friedrich, Institut für Pharmakologie, Rostock. [A.M.]  
 Francesconi, Dr. Luigi, Istituto chimico della Università, Via  
 Panisperma, Roma. [O.M.]  
 Franchimont, Prof. Dr. A. P. N., Rapenburg 104, Leiden. [O.M.]  
 Francis, Dr. E. Francis, Kilmorey Park, Hoole, Chester, Engl. [O.M.]  
 Francis, John M., c. o. M. Parke, Davis & Co., Detroit, Mich. [O.M.]  
 Francke, Dr. B., Höchst a. M., Schillerstr. 8. [O.M.]  
 Frank, Dr. A., Leibnizstr. 80, Charlottenburg. [O.M.]  
 Frank, F., Apotheker, Mauerstr. 45-46, Berlin W. [O.M.]  
 Frankel, Dr. Lee K., 1315 Marshallstr., Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Frankfeld, Dr. H., Genf. [A.M.]  
 Frankl, J., Grolmannstr. 62, Charlottenburg. [O.M.]  
 Frankforter, Dr. G. B., Univers. Minneapolis, Minnes., U. S. A. [O.M.]  
 Frankland, Prof. Ed., The Yews, Reigate Hill, Reigate, Engl. [E.M.]  
 Frankland, Prof. Dr. Percy F., Mason College, Birmingham. [O.M.]

- Franklin, E. C., Baltimore, Md., U. S. A. [O.M.]  
 Franz, Carl, Harrachgasse 30, Graz. [O.M.]  
 Frear, Prof. Dr. William, State College, Centre Co., Pa. [O.M.]  
 Freda, Prof. Dr. Pasquale, Direttore della Staz. chim. agrar., 1 Via  
 S. Susanna, Rom. [O.M.]  
 Freer, Prof. Dr. P. C., Universität, Ann Arbor, Mich. [O.M.]  
 Freese, Dr. C., Oberlehrer, Adr.: Mayer & Müller, Markgrafenstr. 51,  
 Berlin W. [O.M.]  
 Freese, Dr. Hans, Alexanderstr. 12 pt., Leipzig. [O.M.]  
 Fresenius, Prof. Dr. H., Chem. Laborator., Wiesbaden. [O.M.]  
 Fresenius, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Wiesbaden. [E.M.]  
 Fresenius, Dr. Th. Wilh., Chem. Laborat., Wiesbaden. [O.M.]  
 Freund, Dr. Ernst, Beatrixgasse 14 b, Wien III. [O.M.]  
 Freund, Dr. Franz, Seefeldstr. 26, Zürich V. [O.M.]  
 Freund, Dr. Martin, Physik. Verein, Stiftgasse 42, Frankfurt a. M.  
 [O.M.]  
 Freund, Dr. Moritz, Sedlacekgasse, Pilsen. [A.M.]  
 Freund, Stephan, Elisabethring 53, Budapest VII. [O.M.]  
 Freundler, Paul, Laborat. Friedel, 3 rue Michelet, Paris. [O.M.]  
 Frey, Dr. Carl, Schellingstr. 46 II r., München. [O.M.]  
 Frey, Dr. J. H., Gustav Adolphstr. 27 II, Leipzig. [O.M.]  
 Freyss, Dr. Georg, Franklinstr. 29, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Friedel, Prof. Dr. C., Membre de l'Institut, rue Michelet 9, Paris. [E.M.]  
 Friederici, Dr. Theod., Birken-Allee, Stettin-Grabow. [O.M.]  
 Friedheim, Prof. Dr. C., Privatdocent, Kantstr. 150, Charlottenburg.  
 [O.M.]  
 Friedländer, Fritz, Unter d. Linden 2, Berlin W. [O.M.]  
 Friedländer, Dr. Louis, Spandauerstr. 33, Berlin C. [O.M.]  
 Friedländer, Prof. Dr. Paul, Währingerstr. 59, Wien IX. [O.M.]  
 Friedländer, Prof. Dr. S., Flensburgerstr. 21, Berlin NW. [O.M.]  
 Friedländer, S., Brücken-Allee 15, Berlin NW. [A. M.]  
 Friedmann, Dr. Alex., Vöslau-Ganifarn b. Wien, Wasserheilanstalt.  
 [O.M.]  
 Friedrich, Dr. R., Adr.: Dr. Friedrich & Co., Erfenschlag. [O.M.]  
 Fries, Dr. Harold H., 92 Reade Street, New York. [O.M.]  
 Friswell, Rich. J., 115 Darent Road, Stamford Hill, London N. [O.M.]  
 Fritsch, Dr. Paul, Marburg a. L. [O.M.]  
 Fritz, Franz, Theaterplatz, Erlangen. [O.M.]  
 Fritz, Dr. Victor, Mannheim U. 5, 26. [O.M.]  
 Fritzsche, Herm., i. F. Schimmel & Co., Leipzig. [O.M.]  
 Fritzsche, Dr. Theodor von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a. M. [L.M.]  
 Fritzweiler, Dr. Ed., Dreisamstr. 5, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Frobenius, A. Ludwig, Landwehrstr. 24 I, München. [O.M.]  
 Fröhlich, Dr. Emanuel, Pabianice b. Lodz, Russ. Polen. [O.M.]

- Fromm, Dr. Em., Jacobistr. 3, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Fromm, Dr. Otto, Schillerstr. 118 III, Charlottenburg. [O.M.]  
 Fuchs, Dr. Friedr., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Fuchs, Dr. Fritz, Mariahilferstr. 56, Wien VII. [O.M.]  
 Fuchs, Gotthold, Hauptstr. 81, Erlangen. [O.M.]  
 Fuchs, Dr. Oskar, Bolongaro, Höchst a. M. [O.M.]  
 Fühner, Dr. Hermann, Königstr. 1-3 III, Berlin C. [O.M.]  
 Fürst, Ed., Balbingasse 529, Prag-Weinberge. [O.M.]  
 Fulda, Dr. H., St. Ludwig, Elsass, postl. [O.M.]  
 Fulda, Dr. Hugo Ludwig, Schwarzenbergstr. 8, Wien I. [A.M.]  
 Funcke, Dr. Friedr., Ges. für chem. Industrie, Basel. [O.M.]  
 Fynn, Dr. E., Maipu 773, Buenos Aires, Argentinien. [O.M.]  
 Gabba, Prof. Dr. Luigi, Piazza Cavour 4, Mailand. [O.M.]  
 Gabriel, Prof. Dr. S., Reichstags-Ufer 2 II, Berlin NW. [O.M.]  
 Gaetgens, Prof. Dr. Carl, Ost-Anlage 35, Giessen. [O.M.]  
 Gaess, Dr. Franz, Friedrichstr. 1, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Gaier, Dr. Julius, Wallstr. 3, Worms a. Rh. [A.M.]  
 Galewsky, Dr. P., Oehlschlägerstr. 76 I, Crefeld. [O.M.]  
 Gall, Director Henri, Villers par Hermes, Oise. [O.M.]  
 Gans, Dr. L., Barchhausstr. 14, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Gans, Dr. Paul F., Niedenau 67, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Ganser, Dr. Fritz, Spiegelmanufaktur, Altwasser, Schlesien. [O.M.]  
 Ganzert, Dr. Rob., Eisenach. [O.M.]  
 Garcia Valenzuela, Prof. S. A., Casilla 1770, Santiago de Chile.  
 [O.M.]  
 Garelli, Prof. Dr. Felix, Universität, Ferrara. [O.M.]  
 Garner, J. Bert., Crawfordsville, Indiana, U. S. A. [O.M.]  
 Garzarolli, Prof. Karl von, Sockelstr. 1793, Prag II. [A.M.]  
 Garzino, Dr. Luigi, Via Po No. 18, Turin. [O.M.]  
 Gassmann, Dr. Charles, Industriestr. 2, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Gattermann, Prof. Dr. Ludwig, Plöckstr. 79, Heidelberg. [O.M.]  
 Gauhe, Walter, i. F. Gauhe & Co., Alizarinfabrik, Eitorf. [O.M.]  
 Gaule, Prof. Dr. Justus, physiolog. Institut, Zürich. [O.M.]  
 Gantier, Henry, 192 rue de Vaugirard, Paris. [O.M.]  
 Gaylord, W. K., Wellesley, Mass. [O.M.]  
 Gebhard, Dr. Willibald, Steglitzerstr. 21, Berlin W. [O.M.]  
 Gegerfelt, H. von, Gothenburg, Schweden. [O.M.]  
 Geigy, Dr. Rudolf, Basel. [O.M.]  
 Geilinger-Ziegler, Joh. C., Winterthur, Schweiz. [O.M.]  
 Geisenheimer, Hans, Meckenheimerstr. 4 II, Bonn. [O.M.]  
 Geissler, Prof. Dr. Ewald, Thierarzneischule, Dresden. [O.M.]  
 Geith, Dr. Rud., Thonwaarenfabrik Annawerk bei Oeslau. [O.M.]  
 Gemuseus, Aug., Brombach, Bad. Wiesenthal. [O.M.]  
 Genth, Prof. J. A. jr., 103 North Frontstreet, Philadelphia, Pa. [L.M.]

- Genz, Dr. B., Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin SO. [O.M.]  
 Georgescu, M., Lübeckerstr. 43, Berlin NW. [O.M.]  
 Gerber, Dr. Armand, Firma A. Gerber & Cie., Basel. [O.M.]  
 Gerhardt, C., Bornheimerstr. 90, Bonn. [O.M.]  
 Gerichten, E. E. Heinrich, Chem. Inst., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Gericke, Heinrich, Schmorstr. 13 III, Dresden-A. [O.M.]  
 Gerilowski, Prof. Dr., Sofia, Bulgarien. [O.M.]  
 Gerland, Dr. Conrad, Acerington, Lancashire, Engl. [O.M.]  
 Gerlich, Dr. Gust., Schöningen. [O.M.]  
 German, Dr. Ludw., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Gerngross, Ludwig, Prinzregentenstr. 4, München. [A.M.]  
 Gernsheim, Dr. Alfred, Schlüsselgasse 13, Wien VIII. [O.M.]  
 Geromont, Fr., Chemiker, Winkel, Rheingau. [O.M.]  
 Gerresheim, H., Ottostr. 24, Ehrenfeld. [O.M.]  
 Gerschkowitsch, J., Ingenieur, Rostow-Don, Südrussland. [O.M.]  
 Ghira, Prof. Dr. A., Istituto tecnico, Modica, Sicilien. [O.M.]  
 Giacosa, Prof. Dr. Pietro, 94 Corso Vittorio Emanuele, Turin. [O.M.]  
 Giannetti, Prof. Dr. Carlo, Universität, Siena. [O.M.]  
 Gibbons, Jos., Dulwich College, London S. E. [L.M.]  
 Gibbs, Prof. Dr. Wolcott, Harvard College, Cambridge, Mass. [E.M.]  
 Gibertini, Prof. Dr. Dario, Parma. [O.M.]  
 Giebe, Dr. Georg, Schönebergerstr. 2 II, Berlin W. [A.M.]  
 Giesse, Max, Universitätslaborat. Jena. [A.M.]  
 Giesler, Prof. Dr. H., Schlossstr. 40, Stuttgart. [O.M.]  
 Gilbert, Dr. H., Gr. Reichenstr. 25, Hamburg. [O.M.]  
 Gilbody, A. W., Barway House, Charlton-c-Hardy, Manchester. [O.M.]  
 Gildemeister, Dr. Ed., Gneisenastr. 5 I, Leipzig. [O.M.]  
 Gill, Prof. Dr. A. H., Institute of Techn., Boston, Mass., U.S.A. [O.M.]  
 Gillern, Hans Freiherr von, Hohestr. 51 pt., Leipzig. [O.M.]  
 Gillet, Prof. Dr. C., Avenue de Spaa 40, Verviers. [O.M.]  
 Gilpin, J. E., Johns Hopkins Univers., Baltimore, Md. [O.M.]  
 Ginsberg, Max, Victoriastr. 9, Berlin W. [O.M.]  
 Gintl, Prof. Dr. Wilh., Deutsches Polytechnikum, Husgasse, Prag. [O.M.]  
 Girard, Ch., Labor. de chim. de la Préf. de Police, 7 rue du Bellay,  
 Paris. [L.M.]  
 Giwartowsky, Dr. R. Maroslika, Haus Tschernoff, Moskau. [O.M.]  
 Glaser, Director Dr. C., A. 6. 6, Mannheim. [O.M.]  
 Glatzel, Prof. Dr. Eman., Oberlehrer, Lehmdamm Hw. 6 II,  
 Breslau. [O.M.]  
 Glaubitz, Dr. Hubert, Hainholzweg 19, Göttingen. [O.M.]  
 Glendinning, H., Chemiker, Mount House, The Hill, Sandbach,  
 Cheshire. [O.M.]  
 Glock, Dr. Gustav, Hankels-Ablage b. Berlin. [O.M.]  
 Gnehm, Prof. Dr. Rob., Polytechnikum, Zürich. [O.M.]

- Gocht, C., Chemiker, Ebersbach bei Löbau i. Sachsen. [O.M.]
- Goebel, Dr. Hugo, Garzweiler. [O.M.]
- Göpner, C., Generaldirector, Frauenthal 20, Hamburg. [O.M.]
- Göttig, Prof. Dr. Christian, Winterfeldstr. 21 a, Berlin W. [O.M.]
- Göttsch, Dr. Heinrich, Agricult.-chem. Laboratorium, Cronshagener Weg 3, Kiel. [O.M.]
- Goldberg, Dr. Alwin, Techn. Staatslehranstalt, Chemnitz. [O.M.]
- Goldberg, B., Chem. Fabrik, Wilna. [O.M.]
- Goldberger, Anton von, Universitätsstr. 8, Zürich IV. [A.M.]
- Goldberger, Dr. Ludwig von, Andrássystr. 52, Budapest. [O.M.]
- Goldenberg, Dr. H., Wiesbaden. [O.M.]
- Goldenberg, Dr. M. W., Elisabethgrad, Süd-Russland. [O.M.]
- Goldmann, S. Friedr., Keithstr. 17, Berlin W. [O.M.]
- Goldschmidt, Prof. Dr. Heinr., Handhausstr. 23 a, Heidelberg. [O.M.]
- Goldschmidt, Dr. Karl, Marienstr. 5, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Goldschmidt, Dr. Karl, Huyssens Allee 68, Essen a. d. Ruhr. [O.M.]
- Goldschmidt, Dr. M., Carmerstr. 1, Charlottenburg. [O.M.]
- Goldschmiedt, Prof. Dr. Guido, Salmgasse 1, Prag. [O.M.]
- Goll, Dr. Otto, Fechenheim No. 20 b, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Gooch, Prof. Dr. F. A., Yale College, New Haven, Conn. [O.M.]
- Goppelsröder, Prof. Dr. F., Mülhausen i. Els. [O.M.]
- Gorboff, Alex., Chem. Laboratorium der Nicolai-Ingenieur-Academie, St. Petersburg. [O.M.]
- Gottlieb, Prof. Dr. Rudolf, Akademiestr. 2, Heidelberg. [O.M.]
- Grab, Dr. Hugo, Bobzanogasse 7, Prag. [O.M.]
- Gradenwitz, Dr. Felix, Lessingstr. 32 II, Berlin NW. [O.M.]
- Gradenwitz, Dr. Hans, Hansaplatz 3, St. Georg, Hamburg. [O.M.]
- Graebe, Prof. Dr. C., Chem. Inst., Genf. [O.M.]
- Graf, Dr. Franz, Innere Wienerstr. 27, I, München. [O.M.]
- Graham, Charles, D. Sc. University College, London W. C. [L. M.]
- Grandmougin, Dr. E., Belfortervorstadtstr. 4, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Granger, J. Darnell, 25 All Saints Street, Nottingham, Engl. [O.M.]
- Gray, Thomas, Technical College, 204 George Street, Glasgow. [A.M.]
- Green, Arthur G., 13 Kings Drive, Heaton Moor, Nr. Stockport, England. [O.M.]
- Greenaway, Alf. John, 39 Frognal, Hampstead, London NW. [O.M.]
- Greene, Prof. Dr. Wm. H., 204 North 36 Street, Philadelphia, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Grell, Dr. Friedr., Chem. Fabrik »Rheinau« (Baden). [O.M.]
- Greppin, Dr. Ed., Adr.: J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]
- Greshoff, Dr. Maurits, Haarlem, Kolonial-Museum, Holland. [O.M.]
- Grete, Dr. E. A., Vorstand d. agricult.-chem. Controllstation, Polytechnikum, Zürich. [O.M.]
- Griepentrog, Dr. Hugo, Biebrich a. Rh. [O.M.]

- Griesinger, Carl, Chem. Univers.-Laborat., Erlangen. [O.M.]  
 Griffin, J. J., Johns Hopkins Univ., Baltimore. [O.M.]  
 Grimmer, Henry, per Adr.: Dr. A. Baur, Bethmannstr. 10, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Griner, Georg, rue Victor Couron, Paris. [O.M.]  
 Grodzki, M., Köpenickerstr. 9 B, Berlin SO. [O.M.]  
 Gröger, Prof. Max, k. k. Staatsgewerbeshule, Wien I, Schellingg. 13. [O.M.]  
 Gross, Rudolf, Haus Ebermann, Zarakoje Sselo (Russland). [O.M.]  
 Groth, Prof. Dr. P., Mineral. Sammlung, Akademie, München. [O.M.]  
 Groves, Ch. E., 352 Kensington Road, London S.W. [L.M.]  
 Gruber, Prof. Dr. Max, Waisenhausgasse 6 II, Wien IX. [O.M.]  
 Grüner, Dr. H., Chemical Laboratory, Adelbert College, Cleveland, U. S. A. [O.M.]  
 Grünsaft, Dr. Paul, Odessa, Russland. [O.M.]  
 Grunwald, Ernst, Müllerstr. 170/71, Berlin N. [A.M.]  
 Grusow, N., C. Nemeptyel Moxobad (Russland) gn. g. 45. [O.M.]  
 Gruyter, Dr. Paul de, Ruhrort a. Rh. [O.M.]  
 Guareschi, Prof. J., 18 Via di Po, Turin. [O.M.]  
 Günther, Adolf, Memelerstr. 43, Berlin N. [A.M.]  
 Günther, Dr. Alfred, Laurentiusstr. 22, Elberfeld. [O.M.]  
 Guericke, Rich., Düstere Eichenweg 13, Göttingen. [O.M.]  
 Gürke, Dr. O., Höchst a. M. [O.M.]  
 Guggenheimer, S., Kaiserstr. 23, Nürnberg. [O.M.]  
 Gully, Eugen, Hebelstr. 82, Basel. [A.M.]  
 Guntrum, Dr. H., Ingenieurstr. 1, Q. 3, Riga. [O.M.]  
 Gurwitsch, Leo, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Gussmann, Dr. Herm., Höchst a. M. [O.M.]  
 Guthzeit, Dr. Max, Emilienstr. 11 I, Leipzig. [O.M.]  
 Guye, Prof. Dr. Ph. Aug., Univers.-Labor., Genf. [O.M.]  
 Guyot, Alfred, l'Institut chimique de la Faculté des sciences, Nancy. [A.M.]  
 Haanen, Dr. Aug., Roburitfabrik, Witten. [O.M.]  
 Haarmann, Dr. W., Holzminden. [O.M.]  
 Haass, Dr. Rob., Chemiker, Ellingerstr. 5a, Karlsruhe i. B. [O.M.]  
 Haber, Dr. Fritz, Chem. Labor. d. Polytechnikums, Karlsruhe. [O.M.]  
 Habermann, Dr. J., Prof. a. d. techn. Hochsch., Brünn. [O.M.]  
 Haeffner, Martin, Löwenstr. 41, Wandsbeck. [A.M.]  
 Haehl, Georg, Ruprechtsau-Strassburg i. E. [O.M.]  
 Hägerty, Elisabeth Graham, Spring Bank, Julwood, Preston, Engl. [O.M.]  
 Hälssig, Franz, Arthur, Blumenst. 80 I, Dresden. [A.M.]  
 Haën, Dr. E. de, Commerzienrath, List vor Hannover. [O.M.]  
 Haensel, Gustav, Commerz.-Rath, Fabr. äther. Oele, Pirna a. E. [O.M.]

- Härtel, Friedr., Spitalst. 37, Erlangen. [A.M.]  
 Haeser, Adolf, Rechtsanwalt, Höchst a. M. [O.M.]  
 Haesermann, Prof. Dr. Carl, Stuttgart. [O.M.]  
 Hafner, Dr. Albert, Luisenstr. 60 Ir., Berlin NW. [O.M.]  
 Hagemann, Dr. Carl, Farbenfabriken von Frdr. Bayer, Leverkusen  
 b. Mühlheim a. Rh. [O.M.]  
 Hagemann, G. A., Fabrikbesitzer, Kopenhagen. [O.M.]  
 Hagenbach, Dr. Eduard, Adr.: J. R. Geigy & Comp., Basel. [O.M.]  
 Hagenbuch, Dr. H., Adr.: Kern & Sandoz, Basel. [O.M.]  
 Hagenbach, Hans, Leimenstr. 12, Basel. [O.M.]  
 Hagenbach, R., Chem. Inst. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Hager, Dr. H., Oberlehrer, Veilchenstr. 5, Hannover. [O.M.]  
 Hahn, A., Bruckerstr. 14, Erlangen. [O.M.]  
 Hahn, Dr. M., Inst. f. experim. Medicin, St. Petersburg. [O.M.]  
 Hailer, Dr. R., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen. [O.M.]  
 Haiser, Dr. Franz, Scheibbs, Nied.-Oesterr. [O.M.]  
 Haitinger, Ludwig, Director, Atzgersdorf bei Wien. [O.M.]  
 Halenke, Dr. H., Vorst. der Versuchsanstalt u. öffentl. Untersuchungs-  
 anstalt f. d. Pfalz, Speyer. [O.M.]  
 Hall, Prof. Dr. Lyman B., Haverford College, Montgomery County  
 Pa., U. S. A. [O.M.]  
 Hall, William T., Bühlstr. 10, Göttingen. [A.M.]  
 Haller, Prof. Dr. Alb., 7 rue de Lorraine, Nancy. [L.M.]  
 Hallgarten, Dr. Fritz, Ginheimerstr. 21, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Hamburger, Aron, 111 S. 10<sup>th</sup> Str., Philadelphia. [O.M.]  
 Hammarsten, Prof. Dr. Olof, Univers., Upsala. [O.M.]  
 Hantzsch, Prof. Dr. Arthr. Rud., Würzburg. [O.M.]  
 Harcourt, Prof. A. Vernon, Christchurch College, Oxford. [L.M.]  
 Harden, Dr. Ar., Ashville, Upper Charlton Road, Manchester. [O.M.]  
 Hardin, Dr. Demetrius, Chem. Labor., Techn. Inst., St. Petersburg.  
 [A.M.]  
 Harnack, Prof. Dr. Erich, Königstr. 7, Halle a. S. [O.M.]  
 Harpe, Charles de la, Adr.: Durand, Huguenin & Co., Hünningen. [O.M.]  
 Harper, Charles A., 499 Gilbert Avenue, Cincinnati, Ohio. [O.M.]  
 Harries, Dr. Carl, Privatdocent, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Hars, Louis, Wandsbecker Chaussee 26, Hamburg-Eilbeck. [O.M.]  
 Hart, Prof. Edw., Lafayette College, Easton Pa. [O.M.]  
 Hart, W. B., Gransmoore Ave., Fairfield bei Manchester. [O.M.]  
 Hartmann, Dr. C., Baustr. 7 II, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Hartmann, E., Papillon Sugar Works, Honolulu, Hawaii. [A.M.]  
 Hartmann, Dr. Fritz, i. F. Hartmann & Hauers, Hannover. [O.M.]  
 Hartmann, Dr. Oscar, Principe Amedeo 5 pt., Mailand. [O.M.]  
 Hasenclever, R., General-Direktor, Aachen. [O.M.]  
 Hasse, Robert, Altonaerstr. 30, Berlin NW. [O.M.]

- Hassencamp, Dr. E., Fabrique d'Auiline, Flers bei Lille. [O.M.]  
 Hassencamp, Dr. Hugo, Roonstr. 26, Elberfeld. [O.M.]  
 Hauberriesser, Dr. Georg, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Hauchecorne, W., Geh. Ob.-Bergrath, Invalidenstr. 42/47, Berlin N.  
 [L.M.]  
 Hauff, Dr. F., Feuerbach. [O.M.]  
 Hauff, Julius, Chem. Fabr., Feuerbach. [O.M.]  
 Haupt, Dr. Herm., Universitäts-Bibliothek, Brandplatz, Giessen. [O.M.]  
 Hauser, Dr. Th., Adr.: Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Hausmann, Dr., Julius, Hochstr. 28, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Haussknecht, Prof. Dr. O., Director der Königl. Ober-Real- und  
 Fachschule, Gleiwitz. [O.M.]  
 Haussmann, Dr. Emil, Wilhelmstr. 5, Anger-Crottendorf-Leipzig.  
 [O.M.]  
 Haussmann, Dr. Wilh., Portlandcementfabrik, Gössnitz. [O.M.]  
 Hayduck, Prof. Dr. M., Gartenstr. 47 I, Berlin N. [O.M.]  
 Hays, Joseph A., Williamstr. 98, New York, City. [A.M.]  
 Heber, Dr. E., Chem. Fabrik, Kirdorf b. Homburg v. d. H. [O.M.]  
 Heberlein, Georg, Wattwyl, Schweiz. [A.M.]  
 Hecht, Prof. Dr. O., Sieboldstr. 13, Würzburg. [O.M.]  
 Heckmann, Dr. Jakob, Viehhofstr. 75, Elberfeld. [O.M.]  
 Hedin, Dr. S. G., Chem. Laborat., Lund, Schweden. [O.M.]  
 Heffter, Dr. med. et phil. Arthur, Querstr. 5, Leipzig. [O.M.]  
 Hegel, Dr. Sigm., Patentamt, Luisenstr. 33/34, Berlin NW. [O.M.]  
 Heidelbach, Rudolf, Chem. Labor., Universität Lausanne. [A.M.]  
 Heidenbain, Prof. Dr. Rud., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau. [O.M.]  
 Heidenreich, Dr. A., Oppelo. [O.M.]  
 Heidenreich, Dr. Carl, Farbenf. vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld.  
 [O.M.]  
 Heidelberg, Dr. Th., Waitznerboulevard 12, Budapest V. [O.M.]  
 Heidrich, Dr. H., Neubaugurtel 19, Wien XIV. [O.M.]  
 Heilbronner, Dr. M., Anlage 22, Heidelberg. [O.M.]  
 Heilbrun, Dr. Rich., Flensburgerstr. 9, Berlin NW. [O.M.]  
 Heiler, Dr. Otto, Hauptstr. 19 II, Erlangen. [O.M.]  
 Heilmann, Dr. Ernst, Graben 3, Güstrow. [O.M.]  
 Heim, Dr. Max, Kolmar i. Posen. [O.M.]  
 Heim, Dr. Rudolf, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Heimann, Wilh., Leopoldstr. 22, Heidelberg. [O.M.]  
 Heimsch, E., Ritterbastr. 10, Esslingen a. N. [O.M.]  
 Heinecke, Dr. Alb., Dir. d. Königl. Porzellanmanufactur, Wegelystr.,  
 Berlin NW. [O.M.]  
 Heinichen, Dr. Otto, B. Auilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Heinig, Albert, Magdeburg-Buckau, Thiemstr. 6 I. [A.M.]  
 Heinrich, Prof. Dr. R., Rostock i. M. [O.M.]

- Heintze, Dr. J., Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur, Meissen. [O.M.]
- Heinzerling, Dr. Ch., Melanchthonstr. 17 I, Berlin NW. [O.M.]
- Helbig, Dr., Demetrio, Istituto chimico della Università, Via Panisperma, Roma. [A.M.]
- Held, Prof. Alfred, Akademie, Nancy. [O.M.]
- Hell, Prof. Dr. C., Keplerstr. 31, Stuttgart. [O.M.]
- Helle, Dr. Alfred, Victoriast. 6, Magdeburg. [O.M.]
- Helle, Dr. J., Nordstr. 53 I, Leipzig. [O.M.]
- Heller, Dr. Alwin, Lützowplatz 7, Berlin W. [O.M.]
- Heller, Dr. Gustav, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Hellon, Dr. R., Seascale via Carnforth, Engl. [L.M.]
- Helmers, Dr. B., Mainzerstr. 32 I, Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Helmers, Dr. Otto, Schaarmarkt 5, Hamburg. [O.M.]
- Helmig, Clemens, Apotheker, Kurfürstenstr. 19 II, Dresden-N. [O.M.]
- Hemilian, Dr. W. v., Technol. Institut, Charkow (Russl.). [O.M.]
- Hemmelmayer von Augustenfeld, Dr. Franz, K. K. Staatsoberschule, Linz. [O.M.]
- Hempel, Dr. Carl, Breiteweg 11, Magdeburg. [O.M.]
- Hempel, Prof. Dr. Walther, Zell'sche Str. 25, Dresden. [O.M.]
- Henderson, Prof. Dr. George G., Technical College, 204 Georgestr. Glasgow. [O.M.]
- Henderson, William E., Johns Hopkins University, Baltimore Md. [A.M.]
- Hendrixson, Prof. W. S., Grinnell, Iowa, U. S. A. [O.M.]
- Henke, Dr. Fritz, Univers. Labor., Halle a. S. [O.M.]
- Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag. [O.M.]
- Henneberg, Friedrich, Chemiker, Steinmühlentallee 6, Gotha. [O.M.]
- Henrich, Prof. F., Hellmundstr. 30, Wiesbaden. [O.M.]
- Henrich, Dr. F., Halbärtbgasse 5, Graz (Steiermark). [O.M.]
- Henriques, Dr. Rob., Scharnhorststr. 34a, Berlin NW. [O.M.]
- Henry, Prof. Dr. L., Löwen. [O.M.]
- Hensel, Dr. Ferd., Lesum. [O.M.]
- Hentschel, Dr. W., Seiffersdorf b. Freystadt, N.-Schl. [O.M.]
- Hepp, Dr. E., Rheinstr. 17, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Heraeus, Dr. Wilhelm, Hanau. [O.M.]
- Herbany, Dr. Jul., Anilinfabrik v. Köhler, Offenbach a. M. [O.M.]
- Herbig, Dr. A., Siromjätniki, Sudowaja, Dom. Shiwago, Quartier Schuduat, Moskau. [O.M.]
- Herborn, Dr. H., Friedrichstr. 46, Erkner. [O.M.]
- Herbst, Director Edgar, Gummifabrik, Wien VIII. [O.M.]
- Hergt, Dr. Otto, Altona 34, Bremen. [O.M.]
- Herold, Dr. Fr., Rosenstr. 48, Düsseldorf. [O.M.]
- Herrmann, Dr. Alb., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]

- Herrmann, Dr. Felix, Erthalstr. 5, Aschaffenburg. [O.M.]
- Hertter, Dr. Erwin, Johanniestr. 3, Berlin N. [O.M.]
- Herty, C. H., University of Georgia, Athens, Georgia, U. S. A. [O.M.]
- Hertz, Dr. J., Maternshof, Niederschönweide bei Berlin. [O.M.]
- Herwig, Dr. Felix, Nützenbergerstr. 31 III, Elberfeld. [O.M.]
- Herzberg, Dr. Martin, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Herzberg, Dr. W., Actienges. f. Anilinfabr., an der Treptower Brücke, Berlin S. O. 33. [O.M.]
- Herzfeld, Prof. Dr. Alex., Gillstr. 12, Grunewald b. Berlin. [O.M.]
- Herzfeld, Dr. Herm., Luisenstr. 59, Berlin NW. [O.M.]
- Herzfeld, Dr. Rob., Jacobiistr. 16, Düsseldorf. [O.M.]
- Herzfeld, Dr. Wilh., Culmsee. [O.M.]
- Herzfelder, Dr. Armand, Alkotmánygasse 10, Budapest. [O.M.]
- Herzig, Dr. Josef, Währingerstr. 10, Wien IX. [O.M.]
- Herzog, Dr. Ewald, Barmen-Wupperfeld. [O.M.]
- Hess, Dr. Ad., Oil Works, Armley Road, Leeds, England. [O.M.]
- Hess, Dr. Arnold, Bahnstr. 4, Höchst a. M. [O.M.]
- Hess, Edgar, Friedrichstr. 17, Rostock. [A.M.]
- Hess, Dr. Otto, Feldbergstr. 3, Höchst a. M. [O.M.]
- Hess, Dr. Wilh., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach. [O.M.]
- Hessert, Jul., Kgl. Reallehrer, Speyer. [O.M.]
- Heubach, Dr. H., Liebigstr. 15 II, Darmstadt. [O.M.]
- Heuer, E., Fabrikbesitzer, Cotta. [O.M.]
- Heuser, Dr. Karl, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Heusler, Dr. Fr., Hohenzollernstr. 31, Bonn. [O.M.]
- Hewitt, Ed. R., 9 Lexington Avenue, New York. [O.M.]
- Hewitt, Dr. J. T., People's Palace, Technical Schools, London E. [O.M.]
- Hexamer, C. John, 419 Walnutstreet, Philadelphia, Pa., U. S. A. [L.M.]
- Heyden, Dr. Friedr. v., Wiesbaden. [O.M.]
- Heydenreich, Dr. Emil, Chemiker, Eitorf. [O.M.]
- Heymann, Dr. Bernh., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Higbee, Dr. H. H., Tufts College, Mass. U. S. A. Coc. Bellevue, Capenstr. [O.M.]
- Hildebrand, Otto, Weiher 3, Bonn. [O.M.]
- Hilgard, Prof. Dr. E. W., Universität, California. [O.M.]
- Hilger, Prof. Dr. A., Leopoldstr. 42, München. [O.M.]
- Hilgers, Dr. Herm., Actiengesellschaft, Chem. Fabrik von Dr. Hagen, Roermond i. Holland. [O.M.]
- Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück. [O.M.]
- Hill, Prof. Hy. B., Harvard College, Cambridge, Mass., U. S. A. [O.M.]
- Hills, Walter, 225 Oxford Str., London W. [O.M.]
- Hillyer, Dr. H. W., University, Madison, Wisc. [O.M.]

- Hilsebein, Dr. Emil, Wurzenstr. 75, Nerchau. [O.M.]  
Hinsberg, Dr. O., Quai des eaux vives 2, Genf. [O.M.]  
Hintz, Dr. E. J., Grubweg 24, Wiesbaden. [O.M.]  
Hirsch, Dr. A., Halberstadt. [O.M.]  
Hirsch, Dr. Benno, Sanderglaciustr. 11, Würzburg. [O.M.]  
Hirsch, Carl Freiherr von, Jägerstr. 13 III, Berlin W. [A.M.]  
Hirsch, Georg, Schützenstr., Gera, Reuss. [O.M.]  
Hirsch, Dr. Philipp, Berlinerstr. 70, Pankow b. Berlin. [O.M.]  
Hirsch, Dr. Rob., Urbanstr. 25, Berlin S. [O.M.]  
Hirschberger, Dr. Joseph, 15 Woodland Street, Crumpsall bei Manchester. [O.M.]  
Hirschsohn, Dr. Eduard, Chemiker, Russ. pharm. Handelsgesellschaft, St. Petersburg. [O.M.]  
His, Hans, Mülhausen i. E. [O.M.]  
Hittorf, Professor Dr. W., Langestr. 5, Münster i. W. [O.M.]  
Hjelt, Prof. Dr. Ed., Univ.-Labor., Helsingfors. [O.M.]  
Hobohm, Karl, Wuchererstr. 17, Halle a. S. [A.M.]  
Hobrecker, F., Hamm i. Westf. [O.M.]  
Hock, Dr. Carl, Aschaffenburg. [O.M.]  
Hodges, J. F. W., Queens College, Belfast. [O.M.]  
Hodgkin, John, 12 Dynevor Road, Richmond, Surrey. [O.M.]  
Hodgkinson, Prof. W. R., 8 Park Villas, Blackheath, London S. E. [O.M.]  
Hönig, Professor Max, techn. Hochschule, Brünn. [O.M.]  
Hoepfner, Max, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
Hoerlin, Dr. J., Frankfurterstr. 42 II, Offenbach a. M. [O.M.]  
Hoermann, Dr. G., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
Hoermann, Dr. O., Glienicker Weg, Adlershof. [O.M.]  
Hoesele, Dr. C. H. von, chem. Fabr. v. Heyden Nechl., Dresden. [O.M.]  
Hofe, Dr. Chr. v., Segeberg. [O.M.]  
Hofer, Dr. Hans, Schellingstr. 60 III, München. [O.M.]  
Hoff, Prof. Dr. J. H. van't, Uhlandstr. 2, Charlottenburg. [E.M.]  
Hoffmann, Dr. Carl, Stearinfabrik, Herrngasse 11, Graz. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Carl, Mainzerlandstr. 1, Höchst a. M. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Felix, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Julius, Hofapotheke, Weimar. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Leo, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
Hoffmann, Director Dr. M., Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Otto, Krumme-Str. 7, Charlottenburg. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Philipp, Chem. Fabrik, Krimpen a. d. Yssel, Holland. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Reinh., Hauboldstr. 17, Wiesbaden. [O.M.]  
Hoffmann, Dr. Rich., Goldberg, Schlesien. [O.M.]  
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg. [O.M.]

- Hofmann, Direktor Albert, Victoriastr. 14, Schalke. [O.M.]  
 Hofmann, Dr. Karl, Privatdocent, Fürstenstr. 19 II 1., München.  
 [O.M.]  
 Hofmann, Prof. Dr. K. B., Schillerstr. 1, Graz. [O.M.]  
 Hofmann, Dr. P. W., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Hofmeister, Prof. Dr. Franz, Wimpfingstr. 2, Strassburg i. E.  
 [O.M.]  
 Holde, Dr. D., Melanchthonstr. 14 p., Berlin NW. [A.M.]  
 Hollandt, Friedr., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Holleman, Prof. Dr. A. F., Ubbo Emmingssingel, Groningen, Holland.  
 [O.M.]  
 Holliday, Robert, Cambridge Buildings, Huddersfield. [O.M.]  
 Hollis, Fred. S., New Highlands, Mass. U. S. A. [O.M.]  
 Holroyd, Fraser, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Holt, Dr. A., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Holtz, Dr. J. F., Com. Rath, Marienhöhe 1, Eisenach. [O.M.]  
 Holzach, P., Missionsstr. 22, Basel. [O.M.]  
 Holzinger, Otto, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Homans, Dr. J., Soerabain, Java. [O.M.]  
 Homolka, Dr. Benno, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Hoogewerff, Prof. Dr. S., Delft, Holland. [O.M.]  
 Hooker, Dr. Samuel C., c. o. Franklin Sugar Refn., Philadelphia,  
 Pa., U. S. A. [O.M.]  
 Hoppe-Seyler, Dr. Georg, Akadem. Heilanstalt, Kiel. [O.M.]  
 Horbaczewski, Prof. Dr. Joh., Katharineengasse 32, Prag. [O.M.]  
 Hornberger, Prof. Dr. R., kgl. Forst-Akad., Hann.-Münden. [O.M.]  
 Hornbostel, Ernet von, Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]  
 Hornemann, Dr. H., Apotheker, Halle a. S. [O.M.]  
 Horstmann, Professor Dr. August, Heidelberg. [O.M.]  
 Hostmann, Dr. G., Celle (Hannöver). [O.M.]  
 Houben, Joseph, Breitestr. 106, Bonn. [A.M.]  
 Howe, Prof. J. Lewis, M. D., Washington and Lee University,  
 Lexington, Virginia. [O.M.]  
 Hoyer, D. P., Reichs-Univers., Leiden. [O.M.]  
 Huber, Prof. H., Radetzkystr. 2, Wien-III. [O.M.]  
 Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Bismarckstr. 9, Leipzig. [O.M.]  
 Hübner, Friedrich, Georgenstr. 35, Berlin NW. [A.M.]  
 Hüfner, Prof. Dr. C. G., Schloss-Laboratorium, Tübingen. [O.M.]  
 Hülsberg, G., Apotheker, Bielefeld. [O.M.]  
 Hülss, Karl, Univers.-Labor., Jena. [O.M.]  
 Hütz, Dr. H., Brentanostr. 21, Frankfurt a.M. [O.M.]  
 Hufschmidt, Fritz, chem. Labor., Siegen. [O.M.]  
 Hughes, Frank, The Causeway, Bishops Stortford, Herts., Engl. [O.M.]  
 Hummel, Prof. J. J., Yorkshire College, Leeds, England. [O.M.]

- Hundthausen, Dr. Joh., Stärkefabrik, Hamm i. Westf. [O.M.]  
 Hunicke, Prof. H. August, Washington University, St. Louis. U.S.A.  
 [A.M.]  
 Hunkel, Carl G., 1923 Chestnut Street, Milwaukee, U.S.A. [O.M.]  
 Hunsalz, Dr. Paul, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Hunter, J. R., Johns Hopkins Univers., Baltimore, Maryland.  
 [O.M.]  
 Huppert, Prof. Dr. H., Salmgasse 3, Prag. [O.M.]  
 Hutchinson, Dr. A., Cajus College, Cambridge. [O.M.]  
 Ihle, Prof. Dr. Rud., Inselstrasse 25, Leipzig. [O.M.]  
 Ilinski, Dr. M. von, Adr.: Gesellschaft der Manufacturen v. Ludwig  
 Rabeneck, Moskau. [O.M.]  
 Illgen, Dr. Herm., Crimmitschau i. S. [O.M.]  
 Illig, Robert, Physik.-chem. Laborat. der Universität, Giessen. [A.M.]  
 Illovay von Illova, Prof. Dr. Ludw., Josef-Polytechnic., Budapest.  
 [O.M.]  
 Ince, Dr. Walter H., Port of Spain, Trinidad. [O.M.]  
 Ingle, Dr. Harry, 15 John Street, Kirkcaldy, Fife (Scotland). [O.M.]  
 Ipatjew, Wladimir, Capitain der Artillerie, Chem. Laboratorium der  
 Artillerie-Akademie, St. Petersburg. [O.M.]  
 Istrati, Prof. Dr. C., Director des organ. Labor., Bukarest. [O.M.]  
 Jablonski, Ludwig, Kronprinzen-Ufer 2 I, Berlin NW. [O.M.]  
 Jackson, Prof. C. Loring, Boylston Hall, Cambridge, Mass. [L.M.]  
 Jackson, Oscar R., Chester, Pa., U.S.A. [O.M.]  
 Jacobi, Dr. F., Sophie-Charlottenstr. 22 III, Charlottenburg. [A.M.]  
 Jacobi, Dr. Wilh., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Jacobs, Dr. Jean, Rolandseck a. Rh. [A.M.]  
 Jacobsen, Dr. E., Englischestr. 5, Charlottenburg. [O.M.]  
 Jacobson, Prof. Dr. Paul, Genthinerstr. 14, Berlin. [O.M.]  
 Jacoby, Dr. Otto, Zuckerfabrik Waghäusel (Baden). [O.M.]  
 Jaquet, Dr. Ad., Bockenheimer Landstr. 118, Frankfurt a. M.  
 [O.M.]  
 Jaeger, Dr. Emil, Victoriastrasse, Barmen. [O.M.]  
 Jaeglé, Dr. G., Alt-Thann, Ober-Elsass. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. B., Kurfürstenstr. 129, Berlin W. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. Martin, Berlinerstr. No. 9, Posen. [O.M.]  
 Jaffé, Prof. Dr. Max, Theaterstr. 1, Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Jaffé, Dr. M., Dorotheenstr. 85, Berlin NW. [O.M.]  
 Jagelki, Wilh., Markt 35, Bonn. [A.M.]  
 Jahns, E., Apotheker, Göttingen. [O.M.]  
 Jahoda, Dr. Rud., Bäckerstr. No. 7, Wien I. [O.M.]  
 Jais, Jos., Chemiker, Residenzstr. 8 IV, München. [O.M.]  
 Jaksch, Prof. Dr. Rudolf von, Stefansgasse 53, Prag. [O.M.]  
 Jalowetz, Ed., technolog. Gewerbemuseum, Wien IX. [O.M.]

- Jameson, A. H., Inst. of Technology, Boston, Mass. [O. M.]
- Janke, Dr. L., Director d. chem. Labor. d. Stadt Bremen, am Neustadtwall, Bremen. [O. M.]
- Jannasch, Prof. Dr. Paul, Rohrbacherstr. 45, Heidelberg. [O. M.]
- Janny, Dr. Alois, 39 Spatenthorweg, Basel. [O. M.]
- Janovsky, Dr. J. V., Prof. a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen. [O. M.]
- Jansen, Dr. Rob., 43 Plymouth Avenue, Longright, Manchester. [O. M.]
- Janson, von, Rittergutsbes., Schloss Gerdaun, Ostpreussen. [O. M.]
- Janssen, Dr. Herm., Königstr. 168, Elberfeld. [O. M.]
- Japp, Prof. Dr. Francis R., F. R. S., University, Aberdeen. [O. M.]
- Jassoy, Dr. A., Löwenapotheke, Frankfurt a. M. [O. M.]
- Jaubert, Dr. George F., 90 rue Jouffroy, Paris. [O. M.]
- Jawein, Dr. Ludw., Docent, Podoljskaja Sagorodny 2, St. Petersburg. [O. M.]
- Jay, Dr. Rudolf, Weststr. 13 I, Leipzig. [O. M.]
- Jayne, Dr. Harry W., 931 North Broad Street, Philadelphia, Pa., U. S. A. [L. M.]
- Jeiteles, Dr. Berthold, Jungmannstr. 738, Hôtel Victoria, Prag. [O. M.]
- Jeller, Rud., Bergakademie, Leoben. [O. M.]
- Jenisch, Dr. Karl, Anilinfarbenfabrik, Mainkur bei Frankfurt a. M. [O. M.]
- Jennings, Walter L., Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Mass. [O. M.]
- Jensen, Dr. Andreas C., Forsthausstr. 126, Niederrad bei Frankfurt a. M.-Sachsenhausen. [O. M.]
- Jessel, Henry R., High School, Buffalo, N.-Y. [O. M.]
- Jewett, Prof. F. F., Oberlin College, Oberlin, Ohio. [O. M.]
- Jobst, Geh. Hofrath Dr. Jul. v., Stuttgart. [L. M.]
- Jochheim, E., Univers. Labor., Jena. [O. M.]
- Jochum, Dr. Paul, Ottweiler, Reg.-Bez. Trier. [O. M.]
- Jödicke, Dr. F., Biebrich a. Rh. [O. M.]
- Jørgensen, Prof. Dr. S. M., Gothusgade 156, Kopenhagen. [O. M.]
- Johnson, Dr. Ed. S., Avalon, Pa., U. S. A. [O. M.]
- Johnson, Prof. Olic C., Univers., Ann Arbor, Mich. [O. M.]
- Jolin, Prof. Dr. Severin, Wallingåtan 26<sup>b</sup>, Stockholm. [O. M.]
- Jolles, Dr. A. F., Türkenstr. 9, Wien I. [O. M.]
- Jones, H. Chapman, Royal College of Science, South Kensington, London SW. [O. M.]
- Jordan, Dr. C., École de chimie, Genf. [O. M.]
- Jordis, Dr. Eduard, Schellingstr. 72, München. [O. M.]
- Jorissen, Dr. Armand, 108 Boulevard sur la Fontaine, Lüttich. [O. M.]
- Jowett, H. A. D., 17 Bloomsbury Square, London. [O. M.]
- Jünger, Dr. Ernst, Bahnhofstr. 4, Hannover. [O. M.]

- Jürgensen, Dr. Rolof, Zizkagasse 12, Prag, Weinberge. [O.M.]  
 Jaillard, Dr. Paul, 80 cours d'Herbonville, Lyon. [O.M.]  
 Julius, Dr. Paul, Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Jung, C., Apotheker, Kirchhain, Reg.-Bez. Cassel. [O.M.]  
 Jung, Dr. Otto, Actienbrauerei, Mainz. [O.M.]  
 Jung, Wilhelm, Laborat. für angewandte Chemie, Erlangen. [A.M.]  
 Junghahn, Dr. Alfred, Am Markt 19 I, Uerdingen b. Crefeld. [O.M.]  
 Jungmann, Emil, Silesia, Saarau, Schlesien. [O.M.]  
 Kablukoff, Iwan, Chem. Labor. d. Univers., Moskau. [O.M.]  
 Kachel, Dr. E., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Kämmerer, Prof. Dr. H., Industrieschule, Nürnberg. [O.M.]  
 Kahlbaum, Prof. Dr. Georg W. A., Steinenvorstadt 4 II, Basel. [O.M.]  
 Kahlbaum, Johannes, Schlesiischestr. 16/19, Berlin SO. [O.M.]  
 Kahn, Dr. Myrtill, Ernststr. 21, Elberfeld. [O.M.]  
 Kaiser, Dr. Ad., Farbenfabriken, Barmen-Rittershausen. [O.M.]  
 Kalantarjanz, Anuschawan, Elsässerstr. 26, Berlin NW. [A.M.]  
 Kalkhoff, Dr. F. A., Alt-Moabit 134, Berlin NW. [O.M.]  
 Kalischer, Dr. Georg, Mauerstr. 78-79, Berlin W. [O.M.]  
 Kallab, Ferd. V., Chemiker, Frankfurterstr. 40, Offenbach a. M. [O.M.]  
 Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biebrich. [O.M.]  
 Kalle, Wilb., Hauwegstr. 14, Erlangen. [O.M.]  
 Kamenski, Dr. Iwan, Marossaika-Str., Haus Eremejew, Moskau. [L.M.]  
 Karsten, Dr. W., Schlesiischestr. 41 pt., Berlin SO. [O.M.]  
 Kassner, Dr. Oscar, Sohnbach b. Wartha i. Schl. [O.M.]  
 Kast, Prof. Dr. Herm., Polytechnikum, Karlsruhe i. B. [O.M.]  
 Kauffmann, Dr. Georg, Tannhausen, Schlesien. [O.M.]  
 Kauffmann, Dr. Hugo, Schlossstr. 57 B. I, Stuttgart. [O.M.]  
 Kaufmann, Ludwig, Moststr. 29, Fürth in Bayern. [A.M.]  
 Kaufmann, Victor, Chausséeestr. 23, Berlin N. [O.M.]  
 Kayser, Dr. Albert, Kaiserstr. 86 I, Magdeburg. [O.M.]  
 Kees, Dr. Alfred, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Keferstein, Karl, Brücken-Allee 8, Berlin NW. [O.M.]  
 Kegel, Dr. O., Höchst a. M. [O.M.]  
 Kehlstadt, Dr. Albert, Byfangweg 19, Basel. [O.M.]  
 Kehrner, Prof. Dr. E. A., Poststr. 8, Stuttgart. [O.M.]  
 Kehrman, Dr. Friedr., Chemie-Schule, Genf. [O.M.]  
 Keiser, Dr. E. H., Bryn Mawr, Montgomery Co., Pa. [O.M.]  
 Keiser, Dr. Karl, Leopoldstr. 8, Hannover. [O.M.]  
 Kellas, Alexander, University College, London. [A.M.]  
 Keller, Prof. Dr. Harry F., 512 North 34<sup>th</sup> Str., Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Keller, Dr. Paul W., Bodenbach a. d. Elbe. [O.M.]  
 Kellermann, Dr. Chr., Luitpold-Realschule, München. [O.M.]  
 Kellner, Dr. W., Chem. Depart., Royal Arsenal, Woolwich. [O.M.]  
 Kempf, Dr. Th., Kantstr. 139, Charlottenburg. [O.M.]

- Kent, Dr. W. H., Department of Health, Brooklyn, N. Y. [O. M.]  
 Kernbaum, Dr. Alexander, Ceresinfabrik, Kattowitz, Ob.-Schl. [O. M.]  
 Kerp, Dr. Wilhelm, Nicolausberger Weg 37, Göttingen. [O. M.]  
 Kersting, Paul, Wichmannstr. 21, Lützow-Apotheke, Berlin W. [O. M.]  
 Kesselkaul, Ludwig, Adalbertstr. 39, Aachen. [O. M.]  
 Kessler, Alex., Simpheropol, Russland. [O. M.]  
 Kettner, Arthur, Schiffleutgasse 17 I, Strassburg i. E. [A. M.]  
 Kiel, Joseph, Rosenthal 12, Bonn. [O. M.]  
 Kiliani, Prof. Dr. H., Kgl. Techn. Hochschule, München. [O. M.]  
 Kimich, Dr. C., Gutsbesitzer, Deidesheim. [O. M.]  
 Kinch, Prof. Edw., R. Agricult. Colloge, Cirencester. [L. M.]  
 Kind, Dr. Adolph, Via priv. Lanza 2, Turin. [L. M.]  
 Kingsford, T. P., Oswego, N. Y. [O. M.]  
 Kinney-Drake, Charles N., University des Moines, Jowa, U. S. A.  
 [A. M.]  
 Kinnicutt, Prof. L. P., 77 Elmstreet, Worcester, Mass. [O. M.]  
 Kipping, Dr. F. Stanley, 7 Milborne Grove, South Kensington, London S. W. [O. M.]  
 Kirchhof, Bruno, Steinhäuser Chaussee 20, Göttingen. [A. M.]  
 Kirchner, Henry, Dynamitfabrik, Wahn b. Cöln. [O. M.]  
 Kirpal, Dr. Alfred, Wenzelsplatz 57, Prag. [O. M.]  
 Kissel, J., Chem. Labor. d. Ujazdowsky Hospitals, Warschau. [O. M.]  
 Kjeldahl, J., Vorsteher d. Carlsberg-Labor., Kopenhagen. [O. M.]  
 Klages, A., Univers.-Labor., Heidelberg. [O. M.]  
 Klason, Prof. Dr. Peter, Tekuiska Högscholan, Stockholm. [O. M.]  
 Klaudi, Josef, chem. Laboratorium, Inselgasse 8a, Prag. [O. M.]  
 Klaye, Dr. Albert, Adr.: J. R. Geigy & Co., Basel. [O. M.]  
 Kleber, Dr. M., Pennington Ave. 39, Passaic, N. Y. [O. M.]  
 Kleemann, Dr. Samuel, 84 Shrewsbury Str., Old Trafford, Manchester.  
 [O. M.]  
 Klein, Arnold, Sternberg, Mähren. [O. M.]  
 Klein, Director Dr. F., Chem. Fabrik, Szomolany, Ungarn. [O. M.]  
 Klein, Dr. Jos., Waldhof bei Mannheim. [O. M.]  
 Klein v. Wisenberg, Baron Wilb., Hengersdorf, Oestr. Schles. [O. M.]  
 Kleinschmidt, Dr. Fritz, Grünstr. 18, Elberfeld. [O. M.]  
 Klien, Dr. G., Dir. d. landw. Vers.-Stat., Königsberg i. Pr. [O. M.]  
 Klimenko, Professor E., Neuruss. Universität, Odessa. [O. M.]  
 Klimont, Dr. J., Radetzkygasse, Donaudampfschiffahrtsgesellschaft,  
 Wien III. [O. M.]  
 Kling, Archibald, 8 Castle Street, Northwich, Engl. [O. M.]  
 Klingemann, Dr. Felix, Mainkur bei Frankfurt a. M. [O. M.]  
 Klingenstein, Dr. Edmund, Mittelwalde, Grafschaft Glatz. [A. M.]  
 Klinger, Prof. Dr. H., Venusbergerweg 25, Bonn. [O. M.]  
 Klinkhardt, Dr. A., Krausenstr. 13, Hannover. [O. M.]

- Klobbie, Dr. E. A., Witte-Singel 33, Leiden. [O.M.]  
 Kloepffel, Dr. jur. et phil. Edm., Farbenfabrik vorm. Bayer & Co.,  
 Elberfeld. [O.M.]  
 Kloss, Prof. Dr. E., Sedanstr. 9, Bernburg. [O.M.]  
 Klotz, Dr. Carl, Mainzer Landstr. 11, Höchst a. M. [O.M.]  
 Kluge, Dr. Fritz, Allmendingen bei Ulm, Württemberg. [O.M.]  
 Knecht, Dr. Edmund, Technical School, Manchester. [O.M.]  
 Knecht, Dr. W., B. Anilin- und Sodaf., Neuville a. Saône. [O.M.]  
 Knietsch, Dr. Rud., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 [O.M.]  
 Knight, Dr. Nicholas, Randolph Mason College, Ashland, Va.,  
 U. S. A. [A.M.]  
 Knobloch, Dr. Carl, Kehl. [O.M.]  
 Knoch, Franklin E., Bürgerstr. 8, Göttingen. [A.M.]  
 Knöfler, Dr. O., Englische Strasse 24, Charlottenburg. [O.M.]  
 Knötzsch, Arthur, kl. Sandberg 5, Halle a. S. [A.M.]  
 Knoevenagel, Prof. Dr. E., Blumenstr. 17, Heidelberg. [O.M.]  
 Knoll, Dr. A., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Knorr, Eduard, Univers.-Labor., Jena. [O.M.]  
 Knorr, Prof. Dr. Ludw., Villa Knorr, Jena. [O.M.]  
 Knorre, Prof. Dr. G. von, Grolmanstr. 9, Charlottenburg. [O.M.]  
 Knüppel, Universitäts-Laboratorium, Rostock. [A.M.]  
 Kobert, Prof. Dr. Rudolf, Dr. Brehmer's Lungen-Heilanstalt, Görbers-  
 dorf. [O.M.]  
 Koch, Prof. Dr. Franz, Klausenburg, Ungarn. [O.M.]  
 Koch, Dr. J. J., Usine du Tremblay, Creil, Oise. [O.M.]  
 Koch, Dr. P., Chem. Fabrik, Radebeul. [A.M.]  
 Köbner, Dr. E., Waldhof b. Mannheim. [O.M.]  
 Koefoed, E., Labor. d. pharmaceut. Lehranstalt, Kopenhagen. [O.M.]  
 Koehl, Wilh., Chem. Labor., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Köhler, Dr. Fr., The Schoellkopf Aniline and Chemical Works, Buffalo,  
 N. Y. [O.M.]  
 Köhler, Director Dr. H., Paradeplatz 13, Worms. [O.M.]  
 Koenig, Dr. E. Ernst, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 König, Dr. Heinr., Dufourstr. 15, Leipzig. [O.M.]  
 König, Heinrich, Labor. für angewandte Chemie, Erlangen. [A.M.]  
 König, Prof. Dr. J., Dir. d. agricultur-chem. Vers.-Stat., Münster i. W.  
 [O.M.]  
 Koenigs, Professor Dr. W., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Koerner, Dr. Georg, Breitestr. 12, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Köthner, Paul, Sophienstr. 13, Halle a. S. [O.M.]  
 Kötz, Dr. Arthur, Lotzestr. 13, Göttingen. [A.M.]  
 Kofahl, Dr. Henry, Zernikow b. Gloewen. [O.M.]  
 Kohler, E. P., Bryn Mawr College, Bryn Mawr, Pa. [O.M.]

- Kohlhammer, Erich, Kgl. Thierärztl. Hochschule, Louisenstr. 56, Berlin NW. [A.M.]
- Kohlrausch, Professor Dr. F., Marchstr. 25 b, Charlottenburg. [O.M.]
- Kohn, Dr. Charles A., Univ. College, Liverpool. [O.M.]
- Kohn, Dr. Leopold, Czenstochau, Russ. Polen. [O.M.]
- Kohner, Joseph, Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. [A.M.]
- Kolb, Dr. Adalbert, Fabrikstr. 19, Darmstadt. [O.M.]
- Kolb, Heinr., Klingenthorstr. 19, Heidelberg. [O.M.]
- Kolotow, Sergey, chem. Univers.-Labor., St. Petersburg. [O.M.]
- Komppa, Dr. Gustav, Ingenieur, Univ.-Labor., Helsingfors. [O.M.]
- Konek Edler von Norwall, Fritz, Chemische Reichsanstalt, Budapest. [O.M.]
- Kondakow, Iwan, Univers.-Laborat., Warschau. [O.M.]
- Koninck, Prof. Dr. L. de, Universität, Lüttich. [O.M.]
- Konowaloff, Prof. Dr. Michaël, Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]
- Konowalow, Prof. Dr. Dem., Landwirthschaftl. Institut, Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau. [O.M.]
- Kónya, Dr. S., Jassy. [O.M.]
- Kooy, Dr. M., Overtoom 85, Amsterdam. [O.M.]
- Kopisch, Dr. Fr., Weizenrodau b. Schweidnitz. [O.M.]
- Kopp, Dr. Carl, Ringstrasse, Zürich. [O.M.]
- Kopp, Otto, Physik.-chem. Laborat. der Universit., Giessen. [A.M.]
- Koppe, Dr. Max, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Koppeschaar, Dr. W. F., Alt-Director der höheren Bürgerschule, Haag. [O.M.]
- Kornfeld, Friedr., Ferdinandstr. 365 I, Prag. [O.M.]
- Korschelt, Professor O., Südstr. 73, Leipzig. [L.M.]
- Koslowsky, Heinrich, Mühlebachstr. 46, Zürich. [A.M.]
- Kossel, Prof. Dr. Alb., Marburg. [O.M.]
- Kostanecki, Prof. Stan. v., Aarberggasse 63, Bern. [O.M.]
- Kothe, Dr. R., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Kottenhahn, Dr. W., K3, No. 16, Mannheim. [O.M.]
- Kowalski, Prof. Dr. J. von, Freiburg i. d. Schweiz. [A.M.]
- Kraemer, Dr. Charles, Usine de Tremblay, Creil, Oise. [O.M.]
- Kraemer, Dr. G., Flottwellstr. 7, Berlin W. [O.M.]
- Kraencker, Jacob, Buchweiler-Reidt, Unter-Elsass. [O.M.]
- Krafft, Prof. Dr. Friedr., Plöckstr. 83, Heidelberg. [O.M.]
- Krafft, Dr. Fritz, Rödelheimerlandstr. 20, Bockenheim b. Frankfurt a. M. [O.M.]
- Krafft, Dr. Hermann, Steinstr. 4, Strassburg i. E. [O.M.]
- Kraft, Dr. Friedrich, Dornacherstr. 83, Basel. [O.M.]
- Kramer, Dr. Robert, Neuwied-Weissenturm. [O.M.]
- Kramers, Dr. J. G., Baitenzorg, Java, Niederl. Indien. [A.M.]
- Kramers, Dr. J. G., Stationsweg, Rotterdam. [O.M.]

- Kramps, Dr. J. M. A., Höhere Bürgerschule, Roermond, Holl. [O.M.]  
 Krassusky, Dr. Const., Chem. Univ.-Lab., St. Petersburg. [O.M.]  
 Kratz, Dr. K., Bleichstr. 23, Giessen. [A.M.]  
 Kraus, Dr. Emil, Stadtberg, Bielitz in Oesterr. Schlesien. [A.M.]  
 Krause, Prof. Dr. A., Paulinenstr. 27, Gr. Lichterfelde. [O.M.]  
 Krause, Dr. G., Redacteur d. Chemiker-Zeitung, Cöthen, Anhalt. [O.M.]  
 Krauss, Dr. Karl, Stumpfergasse 27, Wien VI. [O.M.]  
 Kraut, Prof. Dr. K., Welfenschloss, Hannover. [O.M.]  
 Krawczynski, Stanislaus, Apotheker, Opalenitza, Prov. Posen. [O.M.]  
 Krefting, Axel, Chemiker, Aas, Norwegen. [O.M.]  
 Kreichgauer, Andreas, Marktbreit, Bayern. [O.M.]  
 Kreichgauer, Anton, Dalbergstr. 39, Aschaffenburg. [O.M.]  
 Kreiss, A., Direct., Adr.: Ehrhardt Frères, Sévres, Seine et Oise. [O.M.]  
 Krekeler, Dr. K., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Krell, Director G., Bruchhausen bei Hüsten. [O.M.]  
 Kremers, Dr. Edward, 435 Parkstr., Madison, Wis. [O.M.]  
 Kretschmar, C., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Kreuzler, Prof. Dr. U., Kirchen-Allee 1, Poppelsdorf-Bonn. [O.M.]  
 Kreutz, Dr. Adolf, Grünstr. 16, Duisburg. [O.M.]  
 Kriebel, Dr. Felix, Radebeul b. Dresden. [O.M.]  
 Kröhnke, Otto, Karlstr. 22 II, Kiel. [O.M.]  
 Kroll, M., Fabrik Poznanski, Lodz, Polen. [O.M.]  
 Kronstein-Schur, Dr. A., Friedenstr. 1, Karlsruhe. [O.M.]  
 Krüger, Dr. M., Färberei und Appreturschule, Crefeld. [O.M.]  
 Krüger, Dr. Paul, Holzminden i. W. [A.M.]  
 Krüger, Dr. Richard, Albertstr. 35 II, Leipzig. [O.M.]  
 Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden. [O.M.]  
 Kudernatsch, Richard, Aspangstr. 11, Wien III, 4. [A.M.]  
 Kuchler, L., p. Adr.: Dr. Adolf Welter, Königstr. 242, Crefeld.  
 [O.M.]  
 Kügler, Dr. Carl, 87 Boulevard Maiesherbes, Paris. [O.M.]  
 Kühling, Dr. Otto, Bismarckstr. 21, Charlottenburg. [O.M.]  
 Kühn, Dr. Bernh., Kaiser Wilhelmstr. 38, Berlin C. [O.M.]  
 Kühn, Friedrich, Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]  
 Kühne, Prof. Dr. W., Hofrath, Heidelberg. [O.M.]  
 Künne, Dr. Herm., Am Circus 12 I, Berlin NW. [O.M.]  
 Küntzel, Fried., Pharmac. Institut, München. [O.M.]  
 Küster, Prof. Dr. Fritz W., Haussenstr. 9, Göttingen. [O.M.]  
 Küster, Dr. W., Keplerstr. 20, Tübingen. [O.M.]  
 Kuhara, Prof. Dr. Mitsuru, First Koto gakko, Tokio. [O.M.]  
 Kuhleemann, Dr. Friedrich, Director der ungarischen Gummiwaaren-  
 fabrik, Budapest. [O.M.]  
 Kuhn, Karl, Universitätslaboratorium, Liebigstr., Leipzig. [O.M.]  
 Kunath, Dr. Heinrich, Gustav-Adolphstr. 52, Leipzig. [O.M.]

- Kunath, Max, Chausseestr. 3 I, Leipzig. [O.M.]  
 Kunheim, Erich, Dorotheenstr. 32, Berlin. [O.M.]  
 Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Dorotheenstr. 32, Berlin NW.  
 [O.M.]  
 Kunkel, Dr. Franz, Cramerstr. 9, Rostock. [A.M.]  
 Kunkel, Prof. Dr. Jos. Adam, Pleicherglaciustr. 1, Würzburg. [O.M.]  
 Kunlin, Julius, Chem. Inst., Strassburg. [O.M.]  
 Kunz, Johannes, Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]  
 Kunz, Dr. Philipp, Sprengstoff-Actienges., Wahn, Rheinland. [O.M.]  
 Kunz-Krause, Dr. H., Villa Montbrillant, Lausanne. [O.M.]  
 Kupferberg, Dr. Hugo, 303 Collyhurst Rd., Manchester. [O.M.]  
 Kurbatow, Prof. Apollo, Technol. Institut, St. Petersburg. [L.M.]  
 Kurnatowski, Cullmannstr. 34, Zürich-Oberstrass. [A.M.]  
 Kussmaul, Karl, Adr.: Ges. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]  
 Kuzel, Dr. Hans, Hackengasse 22 I, Wien XV. [O.M.]  
 Kyll, Th., Chemiker, Paulstr. 21, Cöln. [O.M.]  
 Kym, Dr. Otto, Gartenstr. 36, Zürich. [O.M.]  
 Laar, Dr. Conrad, Kaiserstr. 23, Bonn. [O.M.]  
 Labhard, H., Engel-Dollfusgasse 9, Mülhausen i. E. [A.M.]  
 Lachmann, Arthur, Ann Arbor, Mich., U. S. A. [O.M.]  
 Lachmann, Dr. Siegbert, Thiergartenstr. 3, Berlin W. [O.M.]  
 Lachowicz, Prof. Dr. Br., Universität, Lemberg. [O.M.]  
 Ladenburg, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. A., Kaiser Wilhelmstr. 43.  
 Breslau. [O.M.]  
 Lagermarck, Prof. Dr. H., Universität, Charkow. [O.M.]  
 Lagodzinski, Dr. Kasimir, 12 Nalewski, Warschau. [O.M.]  
 Laire, G. de, 92 Rue St. Charles, Grenelle, Paris. [O.M.]  
 Lamb, Dr. Th. C., Polygon, Ardwick, Manchester. [O.M.]  
 Lambling, Prof. Dr. med., Faculté de Médecine de l'État, Lille. [O.M.]  
 Lampe, Dr. Otto, Margarethenstr. 13, Berlin W. [O.M.]  
 Landau, Joseph, Rankestr. 19, Berlin W. [A.M.]  
 Landau, Dr. Nathan, Mohilew am Dnieper, Russland. [O.M.]  
 Landa uer, Dr. John, am Gaussberge 5, Braunschweig. [O.M.]  
 Landenberger, David, Techn. Hochschule, München. [O.M.]  
 Lander, G. Druce, Chem. Labor., University St. Andrews, Schott-  
 land. [O.M.]  
 Landolt, Prof. Dr. H., Geh. Reg.-Rath, Königgrätzerstr. 123b II,  
 Berlin W. [O.M.]  
 Landolt, Dr. Hans, Société chimique des Usines du Rhône, St. Fons  
 pr. Lyon. [O.M.]  
 Landsberg, Dr. Ludwig, Josephsplatz 1, Nürnberg. [O.M.]  
 Landsberger, Willy, Goethestr. 8, Charlottenburg. [A.M.]  
 Landshoff, Dr. Ludwig, Grünau b. Berlin. [O.M.]  
 Landsteiner, Dr. Karl, Frankgasse 6, Wien IX. [O.M.]

- Lang, Dr. Hans, Bad. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Langbein, Dr. H., Chem. Labor., Albertstr. 12, Leipzig. [O.M.]  
 Langdon, Dr. Maurice J., 3 Cooperstr., Manchester. [O.M.]  
 Lange, Dr. Heinr., K. Färberei- und Appretur-Schule, Crefeld. [O.M.]  
 Lange, Dr. M., van Baulestraat 95, Amsterdam [O.M.]  
 Langen, Director Dr. Hans R., Zuckerfabrik Euskirchen. [O.M.]  
 Langenwalter, Dr. J., Sondering 5, Würzburg. [O.M.]  
 Langer, Dr. Carl, 29 Avenue Rd. Regents Park, London NW. [O.M.]  
 Langer, Prof. Dr. Theod., Hauptstr. 49, Mödling b. Wien. [O.M.]  
 Langfurth, Dr. Ad., Bäckerstr. 22, Altona. [O.M.]  
 Langlet, N. A., Univers.-Labor., Upsala. [O.M.]  
 Langmuir, A. C., School of Mines, Columbia College, New York.  
 [O.M.]  
 Larsson, Axel, Univers.-Labor., Upsala. [O.M.]  
 Lasham, J. John Edward, Monmouthshire, Victoria Brewery, New-  
 port. [A.M.]  
 Latham, Prof. Peter W., 17 Trompington St., Cambridge. [O.M.]  
 Laubenheimer, Professor Dr. A., Höchst a. M. [O.M.]  
 Laubmann, Dr. H., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Lauffer, Hermann, Brühlstr. 5, Göttingen. [A.M.]  
 Laves, Dr. E., Physiol. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Lawrence, William T., 57 Princes Gate, London SW. [O.M.]  
 Lawson, Dr. Th. A., 114 Alexandra Road, London NW. [O.M.]  
 Lazell, Ellis Warren, co. Mr. Jemple, Spencer, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Lea, Arthur S., Cajus College, Cambridge. [O.M.]  
 Leach, Mary F., Mount Holyoke, South Haedly, Mass. U. S. A.  
 [O.M.]  
 Le Bel, Dr. J. A., 25 rue Franklin, Paris. [L.M.]  
 Le Blanc, Prof. Dr. Max, Weserstr. 1, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Lecco, Prof. Dr. Marco T., Belgrad, Serbien. [O.M.]  
 Lederer, Dr. Leonard, Gabelsbergerstr. 76a I, München. [O.M.]  
 Leeds, Prof. Dr. A. R., 342 Hudsonstreet, Hoboken, N.-J. [O.M.]  
 Behmann, A., Handels- und Industrie-Gesellschaft A. J. Abrikopoff's  
 Söhne, Moskau. [O.M.]  
 Lehmann, A., Apotheker, Rathsapotheke, Brandenburg a. H. [O.M.]  
 Lehmann, Adolf, Chem. Labor., Liebigstr. 18, Leipzig. [O.M.]  
 Lehmann, Dr. F., Adr.: Rolffs & Cie., Friedland i. Böhmen. [O.M.]  
 Lehmann, Dr. Ludw., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Lehmann, Dr. Max, Landw. Versuchsstation, Pommritz. [O.M.]  
 Lehmann, Dr. Max, Oelmühle, Wittenberge, Regbez. Potsdam. [O.M.]  
 Lehne, Dr. Adolf, Brücken-Allee 6, Berlin NW. [O.M.]  
 Lehner, Dr. E., K. K. Staatsgewerbeschule, Bielitz, Oester. Schlesien.  
 [O.M.]  
 Lehnert, Dr. H., Wachwitz b. Dresden. [A.M.]

- Leighton, Virgil L., Tufts College, Massachusetts, U. S. A. [O.M.]  
 Lemma, Dr. Georg, Coloniestr. 107/108, Berlin N. [O.M.]  
 Lengfeld, Dr. Felix, Chem. Labor., University, Chicago, Ill. [O.M.]  
 Lenz, Dr. Wilh., Ober-Stabs-Apotheker a. D., Luisenstr. 2, Wiesbaden.  
 [O.M.]  
 Leon, John T., Portlandplace 38, London. [L.M.]  
 Leonhard, L., Lübeckerstr. 18 pt., Hamburg-Hohenfelde. [O.M.]  
 Leonhardt, A., Mühlheim in Hessen. [O.M.]  
 Leonhardt, Dr. Georg, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Leonhardt, Dr. Max, Auheimer Weg, Hanau. [O.M.]  
 Lepel-Wieck, Dr. von, Wieck b. Gützkow. [O.M.]  
 Lepetit, Dr. Robert, Susa. [O.M.]  
 Lepéz, Carl, Dynamitfabrik, Pressburg, Ungarn. [O.M.]  
 Leppert, Dr. Wladislaus, Bankplatz 9, Warschau. [O.M.]  
 Lepsius, Dr. Bernh., Chem. Fabrik, Griesheim a. M. [O.M.]  
 Lerch, Dr. Josef, Apothekenbesitzer, Prag-Smichow. [O.M.]  
 Leser, Georges, Fontaines sur Saône, Rhône. [O.M.]  
 Lespieau, Prof. Robert, 14 rue de Buci, Paris. [O.M.]  
 Lesser, Dr. Rud., Victoriast. 35, Berlin W. [O.M.]  
 Letts, Prof. E. A., Queens College, Belfast. [L.M.]  
 Leube, Dr. G., Apotheker, Ulm a. D. [O.M.]  
 Leuchs, Dr. Karl, p. A. Huppermann & Co., Amberg. [O.M.]  
 Leupold, E., Pestalozzistr. 27a, Charlottenburg. [A.M.]  
 Leverkus, C. sen., Leverkusen b. Cöln. [O.M.]  
 Lvinger, Bruno, Chem. Labor., Technische Hochschule, München.  
 [A.M.]  
 Levinstein, Dr. Iwan, 21 Minshull Str., Manchester. [O.M.]  
 Levy, L., Lützowstr. 85 A pt., Berlin W. [O.M.]  
 Lewkowitsch, Dr. J., Lancaster Ave. Fennel Str., Manchester. [O.M.]  
 Ley, Heinr., Martinsgasse 7, Würzburg. [O.M.]  
 Lieben, Prof. Dr. A., Wasagasse 9, Wien IX. [L.M.]  
 Liebermann, Prof. Dr. C., Matthäikirchstr. 29, Berlin W. [O.M.]  
 Liebermann, Prof. Dr. Leo, Ackerbau-Ministerium, Budapest. [O.M.]  
 Liebig, M., Director, Neumühl-Hamborn. [O.M.]  
 Liebmann, Dr. Adolf, 10 Marsdenstr., Manchester. [O.M.]  
 Liebmann, Albert, Nordanlage 31, Giessen. [O.M.]  
 Liebmann, Dr. Louis, Bockenheimer Anlage 1, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Liebrecht, Dr. A., Gärtnerweg 47, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Liebreich, Geh. Rath, Prof. Dr. O., Margarethenstr. 7, Berlin W. [O.M.]  
 Lilienfeld, Moritz, Alserstr. 8 III, Wien IX. [A.M.]  
 Limpach, Dr. Leonhard, Hofapotheke, Erlangen. [O.M.]  
 Limpricht, Professor Dr. H., Hunnenstr. 3, Greifswald. [O.M.]  
 Lindbom, Dr. Carl G., Lector, Malmö. [O.M.]  
 Lindenberg, Eugen, Arcisstr. 1, München. [O.M.]

- Lindenmann, Adolf, Ges. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]  
 Lindgaard, Dr. Chr., Falkapotheke, Christiania. [O.M.]  
 Ling, Arthur R., Carlton Villas, 45 Lambton Rd., Cottenham Park, Wimbledon, Surrey. [O.M.]  
 Linge, A. R. van, Labor. d. Polytechn. Schule, Delft. [O.M.]  
 Lint, Dr. J. de, Stationsstraat, Tiel, Holland. [O.M.]  
 Lintner, Prof. Dr. Carl, Schwanthalerstr. 89 III, München. [O.M.]  
 Lipp, Prof. Dr. And., Industrieschule, München. [O.M.]  
 Lippmann, Prof. Dr. Ed., Carlsgasse 9, Wieden, Wien IV. [O.M.]  
 Lippmann, Dr. E. O. v., Director der Zucker-Raffinerie, Halle a. S. [O.M.]  
 Lischke, W., Grosse Allee 11, Langfuhr (Westpr.). [O.M.]  
 List, Ernst, Kalkreuthstr. 12, Berlin. [A.M.]  
 List, Dr. Reinhold, Salbke-Westerhüsen. [O.M.]  
 Litthauer, Dr. Siegfr., Papierfabrik in Friedland, Reg.-Bez. Breslau. [O.M.]  
 Lobry de Bruyn, Dr. C. A., 2e Parkstraat 245, Amsterdam. [O.M.]  
 Locher, Dr. M., p. A. Durand, Huguenin et Cie., St. Fons près Lyon. [O.M.]  
 Lockemann, Dr. Georg, Saline Sülbeck bei Salzderhelden. [A.M.]  
 Loeb, Dr. Morris, 118 West 72 nd Str., New York. [O.M.]  
 Löb, Dr. Walther, Vincenzstr. 14, Aachen. [O.M.]  
 Löbell, Wilh., Techn. Hochschule, Stuttgart. [O.M.]  
 Loeben, Dr. Wolf von, Emilienstr. 24 II, Leipzig. [O.M.]  
 Loebner, Dr. Paul, Matthiasstr. 6, Aachen. [O.M.]  
 Löffler, Dr. Peter, Zwickauerstr. 36, Dresden A. [O.M.]  
 Lösekann, Gerhard, Seelze. [O.M.]  
 Loesner, Dr. Hans, Cöthen (Anhalt). [O.M.]  
 Lössner, Dr. W., Löwen-Apotheke, Leipzig. [O.M.]  
 Loew, Prof. Dr. Osc., Universität, Tokio, Japan. [O.M.]  
 Löw, Dr. Wilhelm, Adr.: W. Stolaroff, Moskau. [O.M.]  
 Löwenherz, Dr. Rich., Albanikirchhof 11, Göttingen. [O.M.]  
 Lohse, Dr. Otto, Plagwitzstr. 12, Leipzig. [O.M.]  
 Longi, Professor Dr. Antonio, Director des chem. Labor., Rom. [O.M.]  
 Loon, J. A. A. M. van, Steenberg, Holland. [O.M.]  
 Loos, Dr. D. de, Direct. d. höh. Bürgerschule, Leiden. [O.M.]  
 Lorenz, Henry F., Grossbeerenstr. 30 II, Berlin SW. [A.M.]  
 Lorenz, Prof. Dr. Richard, Polytechnikum, Zürich. [O.M.]  
 Lorenzen, Ferd., Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Lorenzen, Dr. Julius, Farbenfabriken, vorm. Baeyer & Co., Elberfeld. [O.M.]  
 Losanitsch, Prof. Sima M., Königl. Hochschule, Belgrad. [O.M.]  
 Lossen, Dr. Clemens, Adr.: Hrn. Lloydinspector H. Bauer, Riverstr. 209, Hoboken, New-Jersey. [O.M.]

- Loesen, Prof. Dr. W., Univers.-Laborat., Königsberg i. Pr. [O.M.]  
 Loth, Dr. G., Carlstr. 8 I, Berlin N. [O.M.]  
 Lottermoser, C. A. Alfred, Zelleschestr. 31, Dresden-A. [O.M.]  
 Lotti, Alfredo, Ruggeru, Sardegna. [O.M.]  
 Louis, D. A., 77 Stirland Gardens, Maida Vale, London W. [L.M.]  
 Lourié, G., Fabrikbesitzer, Pinsk, Russland, Gouv. Minsk. [A.M.]  
 Love, Dr. Ed. G., Anal. u. Consult. Chemist, 69 East, 54 Street, New York. [O.M.]  
 Lovén, Dr. Joh. Martin, Univers. Labor., Lund, Schweden. [O.M.]  
 Lubberger, Dr. Hans, Ludwig-Wilhelmstr. 3, Karlsruhe. [O.M.]  
 Lubber, Prof. H., Industrie-Schule, Augsburg. [O.M.]  
 Luboldt, Dr. Walter, Königstr. 1, Dresden-Neustadt. [O.M.]  
 Lucius, Dr. E., Höchst a. M. [L.M.]  
 Ludwig, Prof. Dr. E., K. K. allgem. Krankenhaus, Wien IX. [O.M.]  
 Ludwig, Prof. Dr. Eugen, Ploesci, Rumänien. [O.M.]  
 Lüdy, Dr. Fritz, Adr.: Poste restante: Leopoldshöhe (Baden). [O.M.]  
 Lütgens, Franz, Weende. [O.M.]  
 Lüttringhaus, A., Universitäts-Laboratorium, Jena. [A.M.]  
 Lund, James, Malden, Mass., U. S. A. [O.M.]  
 Lunge, Prof. Dr. Georg, Polytechnikum, Zürich. [O.M.]  
 Lupp, Dr. Theod., Reichstr. 53, Düsseldorf. [O.M.]  
 Lustig, F., Engel-Dollfusstr. 3, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Lutter, Eduard, Lünen a. d. Lippe. [A.M.]  
 Lux, Michael, Chem. Inst., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Luxembourg, Dr. K., Hohenzollernstr. 73 II, Cassel. [O.M.]  
 Luxmoore, Dr. C. M., University Extension College, Reading, England [O.M.]  
 Lwow, M., Prof., Sagorodny Prospect, Technolog. Institut, chem. Labor., St. Petersburg. [O.M.]  
 Lyon, Howard, Oneonta, New-York. [O.M.]  
 Lyon, Prof. T. L., Chem. Lab. Univers. Lincoln, Neb. [O.M.]  
 Lyons, Prof. Dr. Rob. E., Indiana University, Bloomington, Indiana, U. S. A. [O.M.]  
 Maas, Philip, Central High School, Philadelphia. [A.M.]  
 Maass, Frank, Paterson, N. J. U. S. A. [O.M.]  
 Mabery, Dr. C. F., 57 Adalbertstr., Cleveland, Ohio, U. S. A. [O.M.]  
 Mac Clure, Prof. Edgar, Eugene University of Oregon. [O.M.]  
 Mac Crae, Dr. John, Chemical Laboratory, Mason College, Birmingham. [A.M.]  
 Macdonald, Dr. John, 65 Nile Grove, Edinburgh. [O.M.]  
 Macfadyen, Prof. Dr. Allan, 101 Gr. Russellstr., London W.C. [O.M.]  
 Mac Gill, Dr. J. T., Vanderbilt University, Nashville, Tenn. [O.M.]  
 Mac Gowan, George, 1 Mount Avenue, Ealing, Middlesex, England. [O.M.]

- Mac Gregory, Prof. J. F., Hamilton, N. Y. [O.M.]  
 Machenhauer, Fr., c.o. Mr. Crossfield & Sons, Warrington, Engl. [O.M.]  
 Macintyre, Prof. Dr. Alfred E., Mowin College, Quebec P. 2, Canada.  
 [O.M.]  
 Mackay, Dr. Ebeneger, Dalhousie College, Halifax, Nova Scotia  
 (Canada). [A.M.]  
 Mackenzie, Dr. J. Edwin, Heriot-Wall College, Edinburgh. [O.M.]  
 Mac Kenzie, R. M., Box 367, Rahway Union Co. N. Y. U. S. A.  
 [O.M.]  
 MacLeod, Prof. Herbert, Royal Indian College, Coopers Hill bei  
 Staines. [O.M.]  
 Mac Pherson, Prof. Wm., Ohio State University, Columbus. [O.M.]  
 Maehly, Dr. Jakob, Farbenfabriken J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Maerker, Geh. Rath Prof. Dr. M., Karlstr. 8, Halle a. S. [O.M.]  
 Magnanini, Prof. Dr. Gaetano, Modena. [O.M.]  
 Magruder, E. W., Johns Hopkins University, Baltimore. [A.M.]  
 Mahla, Dr. Friedr., Keithstr. 8, Berlin W. [L.M.]  
 Mai, Dr. Carl, Bahnhofplatz 5 III, München. [O.M.]  
 Mai, Dr. Jul., Hauptstr. 104, Heidelberg. [O.M.]  
 Mai, Dr. Ludwig, Boulevard Arago 8, Paris. [O.M.]  
 Maier, Emil, Adr.: Fried. Graumann's Eidam & Co., Traun bei  
 Linz. [O.M.]  
 Main, Ph. Thomas, Lecturer of Chemistry, St. Johns College, Cam-  
 bridge. [L.M.]  
 Majert, Dr. Wilh., Grünau. [O.M.]  
 Majewski, Karl von, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [A.M.]  
 Mallet, Prof. Dr. J. W., University, Charlottesville, Virginia. [O.M.]  
 Manasse, Dr. Otto, Hessstr. 36, München. [O.M.]  
 Manchot, Dr. Wilh., Assistent am Chem. Univers.-Labor., Halle a. S.  
 [O.M.]  
 Mangold, Dr. Carl, K. K. Techn. Hochschule, Wien. [O.M.]  
 Mann, Eugen, Kelterngasse 8, Tübingen. [A.M.]  
 Mann, Hugo, Universitäts-Laboratorium Jena. [A.M.]  
 Mann, Dr. Wilh., 11 rue du Lac, St. Maudé bei Paris. [O.M.]  
 Mannstaedt, Heinr., Goethestr. 20, Bonn. [O.M.]  
 Maquenne, Dr. L., 38 Rue Truffaut, Paris. [O.M.]  
 Marburg, Dr. Rich., N. chem. Inst. d. Univers., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Marchlewski, Dr. Leo, 25 Wellington Street, Manchester. [O.M.]  
 Marckwald, Dr. Leo, Katzbachstr. 22, Berlin SW. [O.M.]  
 Marckwald, Dr. Willy, Bayreutherstr. 1, Berlin W. [O.M.]  
 Marie, Prof. Theod., Faculté de médecine, Toulouse. [O.M.]  
 Markfeldt, Dr. O., Tattersallstr. 18, Mannheim. [O.M.]  
 Markownikoff, Prof. Dr. W., Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]  
 Markusfeld, Jos., Chem. Inst., Genf. [O.M.]

- Marmier, Eduard, Tech.-chem. Labor. des Polytechnicums, Zürich.  
[A.M.]
- Marquart, Dr. L. C., Beuel. [O.M.]
- Marsden, Dr. Fred., University College, Bangor, North-Wales. [O.M.]
- Marshall, Dr. Hugh, chem. Depart., Univers., Edinburg. [O.M.]
- Martineau, Sidney, South Road, Clapham Park, London S.W. [O.M.]
- Martini, Clemens, Chemiker, i. F. Martini & Co., Augsburg. [O.M.]
- Martius, Dr. C. A., Director, Vossstr. 8, Berlin W. [O.M.]
- Marwedel, Dr. J., Luisenplatz 1 II, Berlin. [O.M.]
- Marwyk-Kovy, Joh. von, Hauptstr. 20, Erlangen. [A.M.]
- Marx, Dr. Hermann, Griesheim am Main. [O.M.]
- Marx, Julius, Schelder Eisenwerk bei Dillenburg. [O.M.]
- Marzell, J., Adr.: Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning,  
Koschewniki, Moskau. [O.M.]
- Mason, Dr. Arthur T., Derby Str., Bolton, Lancashire, Engl. [O.M.]
- Massioni, Dr. B., p. A. Hrn. Dorizzi, Zürich [O.M.]
- Masson, Prof. Dr. J. Orme, University, Melbourne, Australien. [O.M.]
- Massot, W., Brandvorwerkstr. 39 II, Leipzig. [O.M.]
- Mastbaum, Dr. Hugo, Rua dos Pedras negras, Lissabon. [O.M.]
- Matthews, Dr. F. C., Staines. [O.M.]
- Mauil, Dr. Carl, Farbwerke Höchst a. M. [O.M.]
- Mauthner, Prof. Dr. Julius, Mariannengasse 10, Wien IX/2. [O.M.]
- Mauzelius, Robert, Universität, Upsala. [O.M.]
- Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris. [O.M.]
- Maxwell, Thom., Baltic Chemical Works, 39 Harvey Street, Bridge-  
ton, Glasgow. [L.M.]
- Mayer, Prof. Dr. Ad., Rijklandsbouwschool, Wageningen. [O.M.]
- Mayer, Bertram, Technische Hochschule, München. [A.M.]
- Mayer, Carl A., Güttingen, Thurgau, Schweiz. [L.M.]
- Mayer, Dr. Friedr., Freiheitsstr. 72, Köln-Deutz. [O.M.]
- Mayer, Rich., Tatorstr. 18, Wien II. [O.M.]
- Mayrhofer, Dr. Jos., Untersuchungsamt, Stiftstr. 3, Mainz. [O.M.]
- Mazzara, Prof. Dr. Girolamo, Universität, Parma. [O.M.]
- Mead, John L., Francisstr. 424, Madison, Wisconsin, U. S. A. [O.M.]
- Medicus, Prof. Dr. Ludwig, Samuelstr. 81 II, Würzburg. [O.M.]
- Meer, Dr. Edm. ter, Farbwerke E. ter Meer & Co., Uerdingen. [O.M.]
- Mehring, Dr. Heinr., Giörgasse 1, Bonn a. Rh. [O.M.]
- Mehrländer, Dr. H., Berthastr. 18, Hamburg. [O.M.]
- Meier, Dr. F., bei P. Monnet & Cie., La Plaine bei Genf. [O.M.]
- Meimberg, Dr. Franz, Ostendstr. 26, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Meissl, Prof. Dr. E., Trunnerstr. 3, Wien II. [O.M.]
- Meister, Dr. Herbert, Savignystr. 3, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Meldola, Prof. Raphael, 6 Brunswick Square, London WC. [L.M.]
- Melikoff, Prof. P. J., Neuruss. Universität, Odessa. [O.M.]

- Mellinghoff, Dr. F. W., Mülheim a. Ruhr. [O.M.]  
 Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, v. d. Stralauer Thor 19, Berlin O. [O.M.]  
 Melzer, Dr. Herm., Buckenhoferstr. 6, Erlangen. [O.M.]  
 Mendelejeff, Prof. Dr. D., Universität, St. Petersburg. [E.M.]  
 Menozzi, Prof. Dr. A. G., Scuola sup. d'Agricoltura, Mailand. [O.M.]  
 Mensching, Dr. C., c. o. J. Levinstein & Co., Crumpsall Vale Works,  
 Blackley bei Manchester. [O.M.]  
 Menschutkin, Prof. Dr. N., Universität, St. Petersburg. [O.M.]  
 Merck, Dr. E. A., Darmstadt. [O.M.]  
 Merck, E., Darmstadt. [O.M.]  
 Merck, Dr. L., Rheinstr. 7, Darmstadt. [O.M.]  
 Merck, Dr. Willy, Annastr. 16, Darmstadt. [O.M.]  
 Merling, Prof. Dr. Georg, Händelstr. 10 II, Berlin NW. [O.M.]  
 Merrell, Charles G., Eggleston Ave., Cincinnati, Ohio. [O.M.]  
 Merrill, Prof. Dr. N. Fred., University, Burlington, Vt. [O.M.]  
 Merte, Dr. Wilh., Marktstr. 32 I, Wiesbaden. [O.M.]  
 Merz, Professor Dr. V., Mühlheimerstr. 97, Basel. [O.M.]  
 Messel, Dr. Rud., 36 Mark Lane, London E. [L.M.]  
 Messing, Stanislaus, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Messinger, Dr. Josef, Sternstr. 16, Cassel. [O.M.]  
 Metcalf, W. V., p. A. Prof. Chas, Cooper Carleton Library, North-  
 field, Minn., [O.M.]  
 Metzner, Herm., Ankerstr. 8, Halle a. S. [A.M.]  
 Meulen, P. H. van der, Chem. Labor., Delft, Holland. [O.M.]  
 Meusel, Dr. E., Piastenstr. 3, Liegnitz. [L.M.]  
 Meyenburg, Dr. Friedr. von, Heerstr. 8, Bonn. [O.M.]  
 Meyer, Prof. Dr. Arthur, Renthofstr. 10, Marburg i. H. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Carl, B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Meyer, Emil, Valparaiso, Chile. [O.M.]  
 Meyer, Frederick L., Mauerstr. 3, Göttingen. [A.M.]  
 Meyer, Dr. Gustav, Bramsche b. Osnabrück. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Gust., Dynamitfabrik, Schlebusch. [O.M.]  
 Meyer, Prof. Dr. Hans, Pharmakolog. Institut, Marburg i. H. [O.M.]  
 Meyer, Hans, Reichsrathsstr. 5, Wien I. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Hans, Ludwigstr. 59 III, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Meyer, Herm., Kgl. Real-Lehrer, Zweibrücken. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Jakob, p. A. Frau Wodarg, Am Circus 3 II, Berlin NW.  
 [O.M.]  
 Meyer, Dr. Karl, Hannoversche Str. 3 II, Berlin NW. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Paul J., Grünau b. Berlin. [O.M.]  
 Meyer, Prof. Dr. Richard, Spielmannstr. 19, Braunschweig. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Richard Jos., Bendlerstr. 6 I, Berlin W. [O.M.]  
 Meyer, Dr. Rud., Otterndorf. [O.M.]  
 Meyer, Prof. Dr. Victor, Geh. Rath, Heidelberg. [O.M.]

- Meyerhoffer, Dr. Wilh., Schwarzepanierstr. 12, Wien. [O.M.]  
 Michael, Abbott, Mrs. Helen, College Hill, Mass. U. S. A. [O.M.]  
 Michael, Dr. Richard, Königstr. 48, Höchst a. M. [O.M.]  
 Michaelis, Prof. Dr. A., Rostock i. M. [O.M.]  
 Michaelis, Dr. Carl, Schillstr. 9, Berlin W. [O.M.]  
 Michaelis, Dr. Hugo, Dörnbergstr. 2, Berlin W. [O.M.]  
 Michaelis, Dr. Paul, La Plaine, b. Genf. [O.M.]  
 Middleton, E., Chem. Inst., Strassburg i. E. [A.M.]  
 Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, Hamburg. [O.M.]  
 Millar, J. H., 72 Chancery Lane, London W. C. [O.M.]  
 Miller, Dr. Alex. K., Laboratory, Hilarts Building, Withy Grove, Manchester. [O.M.]  
 Miller, Dr. Harry East, 1264, 14<sup>th</sup> Str., Oakland, Calif. [O.M.]  
 Miller, Dr. John A., 203 Ellicott St., Buffalo, N. Y. [O.M.]  
 Miller, John P., 10 Queen's Terrace, Aberdeen, Schottl. [O.M.]  
 Miller, Dr. N. H. J., St. Albans, Harpenden, Hertfordshire. [O.M.]  
 Miller, Oswald, Prochoroff'sche Manufaktur, 3 Berge, Moskau. [O.M.]  
 Miller, Dr. W. Lash, 100 St. Vincent Str., Toronto, Canada. [O.M.]  
 Miller, Prof. Dr. Wilh. v., Kgl. Techn. Hochschule, München. [O.M.]  
 Minder, Paul, Wasselnheim i. E. [O.M.]  
 Minguin, Nicolas Jules, l'Institut chimique de la Faculté des sciences, Nancy. [A.M.]  
 Minovici, Dr. S., Bukarest. [O.M.]  
 Mintz, Dr. N., Internationale Handelsbank, Moskau. [O.M.]  
 Miolati, Dr. Arthur, Chem. Inst., Univers., Rom. [O.M.]  
 Mischel, Apotheker, Pillkallen, O.-Preussen. [O.M.]  
 Mitscherlich, Prof. Dr. A., Leopoldstr. No. 6, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Mixter, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A. [O.M.]  
 Mjöen, Dr. J. Alfred, Schellingstr. 70 III, München. [A.M.]  
 Moddermann, Prof. D. R. S., Prinzessengracht 6a, Haag, Holl. [O.M.]  
 Modsen, Hjalmar, Univers.-Labor., Helsingfors. [O.M.]  
 Möhlau, Prof. Dr. Rich., Franklinstr. 7, Dresden. [O.M.]  
 Möhring, Dr. Wilhelm, Grunewaldstr. 11, Berlin W. [A.M.]  
 Moerk, Frank X., 145 N. 10<sup>th</sup> St., Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Mohler, Dr. Johann, Adr.: Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]  
 Mohr, E. C. J., Schotersingel 53, Haarlem. [O.M.]  
 Mohr, Ernst W. M., Reichstr. 17, Dresden. [O.M.]  
 Moldenhauer, Director C., Gutleutstr. 215, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Molinari, Dr. Ettore, Rocchette presso Schio, Italien. [O.M.]  
 Monari, Dr. Ad., Piazza Vittorio Emanuele, Rom. [O.M.]  
 Mond, Ludw., 20 Avenue Road, Regents Park, London. [L.M.]  
 Montfort, W. S., Beethovenstr. 14, Bonn. [O.M.]  
 Moody, Dr. Gerald T., Central Institution, Exhibition Road, London SW. [O.M.]

- Moore, Prof. Dr. Georg D., Polytechnic Inst., Worcester, Mass. [O.M.]  
 Moore, Dr. F. J., Mass. Institute of Technology, Boston, Mass. [O.M.]  
 Moraht, Dr. Hermann, Schlossstr. 29. Wandsbeck. [O.M.]  
 Morgan, Gilbert G., Royal College of Science, South Kensington, London SW. [O.M.]  
 Morgan, Thomas M., Montreal, Canada. [L.M.]  
 Moritz, Dr. E. R., F. C. S., 72 Chancery Lane, London W.C. [O.M.]  
 Morley, Prof. Dr. Edw. W., 749 Republicstr., Cleveland, Ohio. [O.M.]  
 Morley, H. Forster, 29 Kylemore Road, West Hampstead, London N.W. [L.M.]  
 Morrell, R. S., Cajus College, Cambridge, Engl. [O.M.]  
 Morris, Dr. George H., 6 Alexandra Road, Burton on Trent. [O.M.]  
 Morris, Herbert, 52 Marley Road, Manchester. [O.M.]  
 Morse, Dr. Harmon N., Johns Hopkins Univers., Baltimore, Md. [O.M.]  
 Morton, Prof. Henry, President of the Stevens Institute of Technology, 179 Riverstreet, Hoboken, N. J. [O.M.]  
 Moskovitz, N., Grolmannstr. 59a II, Charlottenburg. [O.M.]  
 Moulton, Dr. Charles W., Chemical Laboratory, Vassar College, Poughkeepsie, N. Y. [O.M.]  
 Muckenfuss, Prof. Arth., Millsape College, Jackson, Mississippi. U. S. A. [O.M.]  
 Müller, Dr. Albert, L. 8 No. 6, Mannheim. [O.M.]  
 Müller, Erwin, Duisburg-Wanheimerort-Hochfeld. [O.M.]  
 Müller, Dr. Ferd., Mainkur 1, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Müller, Dr. Franz, Kurfürstenstr. 131 pt., Berlin W. [O.M.]  
 Müller, Franz, H. Geissler Nachf., Bonn. [O.M.]  
 Müller, Friedr., Grönerchaussée 32, Göttingen. [O.M.]  
 Müller, Dr. F. Hans, Ritterstr. 12, Stassfurt. [O.M.]  
 Müller, H., Chemiker, c. o. J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Müller, Dr. Hubert, Kaiserstr. 18, Barmen-Unterbarmen. [O.M.]  
 Müller, Dr. Hugo, 13 Park Square, Regents Park, London NW. [L.M.]  
 Müller, Dr. Karl L., Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Müller, Prof. Dr. Max. techn. Hochschule, Braunschweig. [O.M.]  
 Müller, Dr. Oscar, Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Müller, Prof. Paul Th., Maître de conférence à l'Institut chimique de Nancy. [O.M.]  
 Müller, Dr. Rudolf, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Münch, Dr. Arthur, Polytechnikum, Riga. [O.M.]  
 Münch, Dr. Gustav, Ludwigsstr. 59 III, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Mugdan, Dr. Martin, Marly le Grand b. Freiburg, Schweiz. [O.M.]  
 Munk, Professor Dr. H., Matthäikirchstr. 4, Berlin W. [O.M.]  
 Munk, Dr. Imanuel, Hindersinstr. 5, Berlin NW. [O.M.]  
 Munroe, Prof. Chas. E., University, Washington, D. C. [O.M.]

- Murmann, Dr. Ernst, Erdberg: Lände 28 b, Wien. [O.M.]
- Murray, Dr. Ths. S., Chem. Laborat., Marischal College, Aberdeen, Schottland. [O.M.]
- Matermilch, W., Chausseestr. 2d II, Berlin N. [A.M.]
- Muthmann, Prof. Dr. W., Arcisstr. 1, München. [A.M.]
- Mylius, A., Basel. [O.M.]
- Mylius, Prof. Dr. Franz, Leibnizstr. 12, Charlottenburg. [O.M.]
- Naegeli, Dr. E., 21 rue Valette, Paris. [A.M.]
- Nagel, D. H., Trinity College, Oxford. [O.M.]
- Naphtali, M., Burggrafenstr. 5 II, Berlin W. [A.M.]
- Napier, A. S., Adr.: Mayer & Müller, Markgrafenstr. 51, Berlin W. [L.M.]
- Napieralsky, Dr. Bernh., Zuckerfabrik Ostrowy, via Alexandrowo, Russ.-Polen. [O.M.]
- Naschold, W., Aussig, Böhmen. [O.M.]
- Nasini, Prof. Dr. R., Universität, Padua. [O.M.]
- Nassauer, Dr. Max, Feuerbachstr. 46, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Nasse, Prof. Dr. O., Rostock i. M. [O.M.]
- Nauck, Maximilian, Moschkow Pereulok 8, St. Petersburg. [O.M.]
- Nauen, Dir. Dr. Otto, Goethestr. 7, Wiesbaden. [O.M.]
- Naumann, Prof. Dr. A., Ludwigstr. 21, Giessen. [O.M.]
- Nef, Dr. John Ubric, Universität, Chicago, Ill. [O.M.]
- Neneki, Prof. Dr. M., Institut für exp. Medicin, Aplekarskyostrow, Lopuchiskaja ulica, St. Petersburg. [O.M.]
- Nernst, Prof. Dr. Walther, Universitäts-Labor., Göttingen. [O.M.]
- Nettl, Dr. Anton S., Mariengasse 28, Prag. [O.M.]
- Neubert, Arthur, Walpurgisstr. 22 III, Dresden. [O.M.]
- Neudörfer, Julius, Techn. Hochschule, Wien IV. [O.M.]
- Neufville, Dr. Rud. de, Corneliusstr. 5, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Neuhaus, Carl, Alizarin- u. Chrom-Fabrik, Elberfeld. [O.M.]
- Neumann, Dr. Albert, Wichmannstr. 15, Berlin W. [O.M.]
- Neumann, Dr. O., Schäferkampsallee 19, Hamburg. [O.M.]
- Neumeister, Dr. Rich., Dornburgerstr. 24 I, Jena. [O.M.]
- Neurath, Dr. Friedr., Köpenickerstr. 102, Grünau bei Berlin. [O.M.]
- Nevile, R. H. C., Crown Lea, Malvern, Engl. [L.M.]
- Neville, F. H., Sidney College, Cambridge, Engl. [O.M.]
- Nicholson, Prof. H. H., University, Lincoln, Neb. [O.M.]
- Nicolaysen, Dr. Carl, Tekniske Skole, Christiania. [O.M.]
- Niebel, W., Kreisthierarzt, Frankfurter Allee 75, Berlin O. [O.M.]
- Niederhofheim, Dr. Rob., Eschenheimer Landstr. 12, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Niederstadt, Dr. B., Gerichtschemiker, Alter Wandrahm 41, Hamburg. [O.M.]
- Niementowski, Prof. Dr. Stef. von, Polytechnikum, Lemberg. [O.M.]

- Nietzki, Professor Dr. R., Nonnenweg 15, Basel. [O.M.]  
 Nietzsche, Dr. A., Plauen i. V. [O.M.]  
 Nilson, Professor Dr. L. F., Albano, Stockholm. [O.M.]  
 Noah, Dr. Ernst, Von der Heydtstr. 10, Berlin W. [O.M.]  
 Noelting, Director Dr. Emil, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [L. M.]  
 Nördlinger, Dr. Hugo, Bockenheimer-Frankfurt a. M. [O. M.]  
 Nötzel, Dr. Karl, p. Adr. Wilhelm Nötzel, Moskau. [A. M.]  
 Nötzel, Wm., c. o. Nötzel, Istel & Co., Farbwerk Griesheim a. M. [O. M.]  
 Nold, Aug., Tübingen. [O. M.]  
 Nolte, Rudolf, Patriotischer Weg 125. Rostock. [A. M.]  
 Noodt, Huber, Zierikzee, Prov. Zeeland, Holland. [O. M.]  
 Normann, R., Oppert 49, Rotterdam. [O. M.]  
 Norton, Prof. Dr. Sidney A., 363 East Townstr., Columbus, Ohio. [O. M.]  
 Norton, Prof. Dr. Thomas H., University, Cincinnati, Ohio. [L. M.]  
 Nourney, Otto, chem. Fabrik, Barmen. [O. M.]  
 Nourrisson, Dr. Charles, Director der Société d'Électrochimie,  
 Vallorbe, Schweiz. [O. M.]  
 Novy, Dr. F. G., 25<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Lawrencestreet, Ann Arbor, Michigan. [O. M.]  
 Noyes, Arthur A., Institute of Technology, Boston, Mass. [O. M.]  
 Noyes, Prof. Dr. W. A., Rose Polytechnic Institute, Terre Haute,  
 Ind. [O. M.]  
 Oates, Will. H., Bromhall Park, Sheffield, Engl. [O. M.]  
 Obach, Dr. Eugen, c. o. Siemens Bros. & Co., Woolwich. [O. M.]  
 Obermayer, Dr. Fritz, k. k. Kaiser Franz Josef-Spital, Wien. [O. M.]  
 Obermeyer, Dr. Joseph, 6 East 32. Str., New York. [O. M.]  
 Obrégia, Dr. Anastasius, Universität, Jassy. [O. M.]  
 Obremski, Dr. Marian von, c. o. Butterfield & Swire, Hongkong. [O. M.]  
 Ockel, R., Linz a. Rh., Hôtel Europäischer Hof. [O. M.]  
 Oehler, Dr. Eugen, Obermainstr. 55, Offenbach a. M. [O. M.]  
 Oehler, K., Anilinfabrik, Offenbach a. M. [O. M.]  
 Oenslager, George, 24 Thayer Hall, Cambridge, Mass. [O. M.]  
 Oglialoro, Prof. Dr. Agostino, Universität, Neapel. [O. M.]  
 Olgiati, Dr., Leopoldshöhe postlagernd. [A. M.]  
 Oppenheim, Dr. Franz, Act.-Ges. für Anilinf., Berlin SO. [O. M.]  
 Oppermann, Dr. Julius, Biebrich. [O. M.]  
 Orth, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Alb., Wilhelmstr. 43, Berlin W. [O. M.]  
 Ortman, Dr. A., Freudenthal, Oesterr. Schles. [O. M.]  
 Ortoleva, Dr. Giovanni, Istituto tecnico, Lecce, Puglie. [A. M.]  
 Orton, K. J. P., Chem. Labor., Akademiestr., Heidelberg. [O. M.]  
 Osborne, Dr. Thomas B., New Haven, Connecticut, U. S. A. [O. M.]  
 Osborne, Wilh., Arcisstr. 1, München. [O. M.]  
 Oser, Prof. Dr. Joh., k. k. techn. Hochschule, Wien IV. [O. M.]  
 Osius, F. W., Ludwigstr. 24, Giessen. [A. M.]  
 Ossipoff, Prof. Dr. J., chem. Laboratorium, Charkow, Russl. [O. M.]

- Ostermann, C., Kaufmann, Jungmannsgasse 41, Prag II. [O.M.]  
 Ostermayer, Dr. E., Chemiker, Johannesstr. 149, Erfurt. [O.M.]  
 Osthelder, Franz, Kaulbachstr. 31 I, München. [O.M.]  
 Ostwald, Prof. Dr. Wilh., Brüderstr. 34, Leipzig. [O.M.]  
 O'Sullivan, C., F. R. S., 140 Highstreet, Burton on Trent. [O.M.]  
 Ott, Prof. Dr. Ad., Luitpold-Kreisrealschule, München. [O.M.]  
 Ott, Dr. Philipp, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Otto, Dr. Alexander, Mainzer Landstr. 1, Höchst a. M. [O.M.]  
 Otto, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath und Geh. Medicinalrath, Moltke-  
 strasse 13, Braunschweig. [O.M.]  
 Overbeck, Dr. Otto, Ostwall 62, Dortmund. [O.M.]  
 Paal, Prof. Dr. Carl, Engelgasse 9, Erlangen. [O.M.]  
 Pabst, J. A., 12 avenue Stinville, Charenton, Seine. [L.M.]  
 Pagenstecher, Dr. Alex., Mainkur b. Frankfurt a.M. [O.M.]  
 Palmaer, Dr. Wilhelm, Univers.-Laborat., Upsala. [O.M.]  
 Palmer, Dr. Arthur W., Champaign, Ill., U. S. A. [O.M.]  
 Panajotow, Dr. Georg, Realgymnasium, Plovdiv, Ostrumelien. [O.M.]  
 Panaotovicie, Dr. Jovan P., Ferdinandstr. 5 III, Dresden-A. [O.M.]  
 Parry, Ernest J., 40 Craven Str., Londen W. C. [A.M.]  
 Partheil, Dr. Alfred, Pharm. chem. Inst., Marburg. [O.M.]  
 Passavant, Dr. S. C., Powers Hôtel, Rochester, N. Y. [O.M.]  
 Passow, Franz, Burgwall 36, Rostock. [A.M.]  
 Pastrovich, Director P., Handelsquai 390, Wien II. [O.M.]  
 Pathe, Dr. Karl, Alleestr. 58, U.-Barmen. [O.M.]  
 Patterson, Thomas S., Märzgasse 5, Heidelberg. [O.M.]  
 Paul, Dr. Joseph, Landwirthschaftl. Versuchsstation, Marburg. [O.M.]  
 Pauli, Director, Dr. Ph., Feldbergstr. 49, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Paulsen, O., Haus von Husen, Lehmstrasse, Rerval. [O.M.]  
 Pauly, Dr. Herm., Invalidenstr. 31 III, Berlin N. [O.M.]  
 Pawlewski, Prof. Bronislaw von, Lemberg. [O.M.]  
 Pawloff, Demetrius, Professor am Landw.- u. Forst-Institut, Nowaja  
 Alexandria b. Warschau. [O.M.]  
 Pawlowsky, Inspector, Dr. M. v., Bialystock, Grodno. [O.M.]  
 Pechmann, Prof. Dr. H. Freiherr von, Wilhelmstr. 9, Tübingen. [O.M.]  
 Peckolt, Hofrath Dr. Th., Rua Quitanda 179, Rio de Janeiro. [O.M.]  
 Pedler, Prof. A. L., Presidency College, Calcutta. [L.M.]  
 Pellizzari, Prof. Dr. Guido, Universität, Genua. [O.M.]  
 Pelzer, Joseph, Neue Thorstr. 6, Mainz. [A.M.]  
 Pendleton, Dr. J. H., Military Instit., Lexington, Va. [O.M.]  
 Peny, Dr. Georges, F. L. E., Casteau par Neufvilles (Hainaut) Belgien.  
 [O.M.]  
 Peratoner, Prof. Dr. A., Universität, Palermo. [O.M.]  
 Perger, Rg.-Rath, Prof. Dr. H. Ritter von, Grosshausstr. 3, Wien IV.  
 [O.M.]

- Perkin, A. G., Yorkshire College, Leeds, England. [L.M.]  
 Perkin, J. Mollwo, Chemisches Laboratorium, Würzburg. [O.M.]  
 Perkin, Dr. W. H., The Chestnuts, Harrow bei London. [E.M.]  
 Perkin, Prof. Dr. W. H. jr., Fairosew, Wilbraham Road, Fallowfield, Manchester. [L.M.]  
 Perrin, Dr. Henri, Dornach i. Els. [O.M.]  
 Pesci, Prof. Dr. Leone, Borgo Riccio 23, Parma. [O.M.]  
 Peter, Dr. A. H., 230 East 13<sup>th</sup> Str., New York, City. [O.M.]  
 Peter, Alfred M., 236 East Maxturrell Str., Lexington, Ky. [O.M.]  
 Peterhans, Dr. J., La Plaine, Genf. [O.M.]  
 Peters, Dr. T., Zwickauerstr., Chemnitz i. S. [O.M.]  
 Peters, Th., Comm.-Rath, Chemnitz. [O.M.]  
 Petersen, Dr. Andreas, Gammeltoros Apotheke, Kopenhagen. [O.M.]  
 Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Petri, Direct. Dr. Camille, Buchweiler. [O.M.]  
 Petrieff, Prof. W., Neurussische Univers., Odessa. [O.M.]  
 Pettenkofer, Prof. Dr. Max v., Geh. Medic.-Rath, Findlingstr. 34, München. [E.M.]  
 Pettersson, Prof. Dr. Otto, Kungtgat 20, Stockholm. [O.M.]  
 Pfaff, Dr. Franz, Pharmakol. Inst. d. Univers., Strassburg i. E. [O.M.]  
 Pfaff, Dr. Siegfried, Actiengesellsch. für Anilinfabrikation, Vor dem Schlesischen Thore, Berlin SO. [O.M.]  
 Pfeiffer, Paul, Gemeindestr. 11, Zürich. [O.M.]  
 Pfeiffer, Prof. Dr. Th., Jena. [O.M.]  
 Pfitzinger, Wilh., Friedrich Liststr. 14, Leipzig. [O.M.]  
 Pflug, Dr. Ludwig, Chem. Univers.-Labor., Kiel. [O.M.]  
 Philip, Dr. Max, Kreuserstr. 8, Stuttgart. [O.M.]  
 Philipp, Dr. Jul., Strassburgerstr. 57, Berlin N. [O.M.]  
 Philips, Dr. A., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Piccard, Professor Dr. J., Univ.-Labor., Basel. [O.M.]  
 Pick, Director Dr. S., Szcakowa, Galizien. [O.M.]  
 Pickel, Prof. J. M., Universität, Alabama. [O.M.]  
 Pictet, Prof. V° Amé, 2 Terrasse St. Victor, Genf. [O.M.]  
 Piepenbrink, Dr. P., Elberfeld. [O.M.]  
 Pierre, O. Saint, 33 Boulevard Henri IV, Paris. [O.M.]  
 Piesch, Oscar, Techn. Hochschule, Wien IV. [A.M.]  
 Pike, Dr. W. H., University College, Toronto, Canada. [L.M.]  
 Piloty, Dr. Oskar, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Pinkus, Dr. Georg, Gerhardstr. 14 pt., Berlin NW. [O.M.]  
 Pinner, Prof. Dr. A., Louisenstr. 56, Berlin NW. [O.M.]  
 Pinnow, Dr. Johannes, II. chem. Univers.-Labor., Bunsenstr., Berlin NW. [O.M.]  
 Pissarew, Sergius, Karawannaia 9, St. Petersburg. [A.M.]  
 Pistor, Gustav, Bergstr. 25, Elberfeld. [O.M.]

- Piutti, Prof. Dr. Arnaldo, Universität, Neapel. [O.M.]
- Plancher, Dr. Giuseppe, R. Istituto di Chimica Generale, Bologna.  
[O.M.]
- Plange, Dr. Rud., Soest i. W. [O.M.]
- Plate, Dir. Dr. D., Adr.: J. G. Calve, Hofbuchh., Prag. [O.M.]
- Plimpton, Dr. R. T., 23 Lansdowne Road, Clapham Road, London SW.  
[O.M.]
- Plöchl, Dr. Josef, Polytechnikum, München. [O.M.]
- Plugge, Prof. Dr. P. C., Groningen. [O.M.]
- Poehl, Staatsrath Prof. Dr. A. von, W. O., 7. Linie No. 18, St. Petersburg.  
[O.M.]
- Polack, Alfred, Hôtel Belvedere, Alsterdamm, Hamburg. [O.M.]
- Poleck, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Th., Schuhbrücke 38/39, Breslau.  
[O.M.]
- Polis, Dr. Alfred, Krakustr. 20, Aachen. [O.M.]
- Pollack, Dr. Fritz, Chemical Vale Works, Blackley (Manchester).  
[O.M.]
- Pollack, Dr. Jacques, Ob. Donaust. 73, Wien II. [O.M.]
- Pollak, Dr. Felix, Reichsrathsstr. 1, Wien I. [O.M.]
- Pollak, Friedrich, Chem. Labor., Karlsruhe. [O.M.]
- Pollard, William, Hitchin, Engl. [O.M.]
- Polonowski, Dr. Max, 10 rue Gérands, Paris. [O.M.]
- Polstorff, Prof. Dr. C., Bürgerstr. 46, Göttingen. [O.M.]
- Ponomarew, Prof. Dr. Iwan, techn. Institut, Charkow. [O.M.]
- Pond, Prof. Dr. G. G., Pennsylvania State College, Dep. of Chem.,  
State College Centre Co. Pa., U. S. A. [O.M.]
- Pope, F. G., Peoples Palace, Technical School, London E. [O.M.]
- Pope, Wm. J., 16 Barclay Road, Walham Green, London SW. [O.M.]
- Popp, Dr. Georg, Stiftstr. 22<sup>b</sup>, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Portheim, Emil, Ritter von, No. 67, Smichow-Prag. [O.M.]
- Posner, Dr. Theodor, Matthäikirchstr. 15, Berlin W. [O.M.]
- Pospischill, Theodor, Körnerstr. 10, Leipzig. [O.M.]
- Power, Prof. Dr. Fred. B., 535 Warren St., Hudson, N. Y. [O.M.]
- Poznanski, Dr. Karl, Lodz, Russ.-Polen. [O.M.]
- Praetorius-Seidler, Director Dr. Gustav, Mähr. Ostrau. [O.M.]
- Prater, Hugo M., Oberlössnitz-Radebeul. [O.M.]
- Prausnitz, Dr. G., Tauentzienplatz 6 I, Breslau. [O.M.]
- Prentice, Dr. Bertram, Royal Technical Institute, Salford, England.  
[O.M.]
- Preyer, Hofrath Prof. Dr. W., Wiesbaden. [L.M.]
- Přibram, Prof. Dr. Richard, Universität, Czernowitz. [O.M.]
- Priebs, Dr. Bernhard, Act.-Ges. für Anilinfab., Berlin SO. [O.M.]
- Prinz, Dr. H., Treptower Chaussee 5, Berlin SO. [O.M.]
- Prinz, Dr. Otto, Sesto fiorentino, Italien. [O.M.]

- Prinzhorn, Director A., Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-Co.,  
Hannover. [O.M.]
- Prior, Dr. Eugen, Nürnberg. [O.M.]
- Procházka, Dr. Georg A., 17 East, 12<sup>th</sup> Str., New York. [O.M.]
- Procházka, John, 15 East, 12<sup>th</sup> Street, New York. [O.M.]
- Prochoroff, Sergei, Drei Berge, Moskau. [L.M.]
- Pachorr, R., Univers.-Labor., Jena. [O.M.]
- Puckner, Prof. W. A., 465 State Str., Chicago. [O.M.]
- Pukall, Dr. Wilhelm, K. Porzellan-Manuf., Berlin NW. [O.M.]
- Purdie, Prof. Dr. Thomas, University, St. Andrews, Schottl. [O.M.]
- Pusch, Dr. Max, Pharm. chem. Inst., Marburg. [O.M.]
- Quincke, Dr. F., chem. Fabrik Rhenania, Stolberg bei Aachen.  
[O.M.]
- Raab, Dr. Alfred, Neue Kräme 1/3, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Raalte, A. van, Akerthof, Groningen. [O.M.]
- Rabe, Dr. H., Peterhofer Chaussée 28,5, St. Petersburg. [O.M.]
- Rabe, Dr. Paul, Neugasse 22, Jena. [O.M.]
- Rabinowitsch, Elias, Labor. d. Techn. Hochschule, Charlotten-  
burg. [A.M.]
- Rabinowitsch, Dr. Simon, Kremenschug, Russl. [O.M.]
- Radziewanowski, Prof. Cornelius, Landwirthschaftl. Schule, Czer-  
nichow, Galizien. [A.M.]
- Radziszewski, Prof. Dr. Br., Univers.-Labor., Lemberg. [O.M.]
- Raikow, Prof. Dr. P., Universität, Sofia. [O.M.]
- Baillard, Alfred, Hattingen bei Lörrach, Baden. [O.M.]
- Raimann, Prof. Dr. E., Kremsier, Mähren. [O.M.]
- Rammelsberg, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. C., Gross-Lichterfelde. [O.M.]
- Rampini, Chr., Gabelsbergerstr. 7a I, München. [O.M.]
- Ramsay, Professor Dr. Will., Univers. College, Gower Street, London.  
[L.M.]
- Randall, Wyatt W., Johns Hopkins Univers., Baltimore, Md. [O.M.]
- Ransom, Prof. James H., Manual Training School, 6121 Ullis Avenue,  
Chicago, Ill., U. S. A. [O.M.]
- Ranzenberger, Georg, Laboratorium für angewandte Chemie,  
Erlangen. [A.M.]
- Raschig, Dr. Fritz, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Rasenack, Dr. P., Apotheker, Luisenstr. 57, Berlin NW. [O.M.]
- Rassow, Dr. Berthold, Liebigstr. 18, Leipzig. [O.M.]
- Rast, Albert, Rückertstr. 5, Erlangen. [A.M.]
- Rateanu, Dr. t. de, Labor. de chimie militaire, Jassy, Rumänien.  
[O.M.]
- Rathke, Prof. Dr. B., Barfüsserthor, Marburg i. H. [O.M.]
- Ratz, Dr. Florian, Harrachgasse 32, Graz. [O.M.]
- Rau, Dr. Henry M., Boston a. Elliot Str., Baltimore, Md. [O.M.]

- Raum, W., Anlage 22, Heidelberg. [O.M.]
- Rawitzer, Dr. Joseph, Rue Léopold-Robert 11, Paris. [O.M.]
- Rechenberg, Dr. C. v., Berlinerstr. 9, Leipzig. [O.M.]
- Reckleben, Dr. H., Universitäts-Laboratorium, Erlangen. [O.M.]
- Recklinghausen, Dr. Max von, 11 Moss road, Winnington near Northwich, Cheshire, England. [O.M.]
- Redtenbacher, Ludwig, Salzsäurewerk, Marienbad, Böhmen. [O.M.]
- Rée, Dr. Alfred, Guildhall Chambers, Lloyd Street, Manchester. [O.M.]
- Rees, Walther, Schlossgarten 3, Erlangen. [A.M.]
- Reese, Prof. Dr. Chas. L., 1801 Linden Avenue, Baltimore, Md. [O.M.]
- Reformatzky, Prof. Sergius, Univ.-Labor., Kiew. [O.M.]
- Regel, Carl v., K. Ochtaer Pulverfabriken, St. Petersburg. [O.M.]
- Rehländer, Dr. P., U 6, 18, Mannheim. [O.M.]
- Rehlen, Hans, Plattenstr. 19, Zürich. [A.M.]
- Reibstein, Dr. T., Radebeul bei Dresden. [O.M.]
- Reich, Dr. A., Glasfabrik Krasna, Mähren. [O.M.]
- Reich, Gustav, Flensburgerstr. 45, Berlin NW. [O.M.]
- Reichardt, Comm.-Rath Dr. H., Dessau. [O.M.]
- Reicher, Dr. L. Th., Privatdocent, Heemonylaan 8, Amsterdam. [O.M.]
- Reicher, Dr. M., Sosnowice, Russ. Polen. [O.M.]
- Reik, Richard, Fuchsthalergasse 6, Wien. [O.M.]
- Reimann, Dr. Albert, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Reimarus, Dr. C., Rheinau in Baden. [O.M.]
- Reimer, Dr. C. L., Hohenerxlebenerstr. 21, Leopoldshall-Stassfurt. [O.M.]
- Reindel, Dr. Hans, Rumfordstr. 22 III, München. [O.M.]
- Reinders, G., Lehrer a. d. Rijkslanbouwschool, Wageningen. [O.M.]
- Reingruber, Dr. Fried., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Reinhardt, Dr. Heinr., Frankfurterstr. 5, Biebrich. [O.M.]
- Reis, Julius, Bergheimerstr. 51, Heidelberg. [O.M.]
- Reisenegger, Dr. H., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Reiss, Dr. Jonas, Langestr. 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Reiss, Rudolf, Chem. Labor. d. Universität, Lausanne. [A.M.]
- Reissert, Dr. Arnold, Landgrafenstr. 17 II, Berlin W. [O.M.]
- Reitter, Dr. Hans, chem. Inst., Bonn. [O.M.]
- Reitzenstein, Fritz, Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]
- Remelé, Geh. Rath Prof. Dr. A., Eberswalde. [O.M.]
- Remsen, Prof. Dr. Ira, Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md. [O.M.]
- Remy, Dr. Albert, Engerserstr. 89, Neuwied. [O.M.]
- Remy, Dr. Paul, Farbwerke Friedrichsfeld, Mannheim. [O.M.]
- Rennard, Magister Eduard, Adr.: Stoll & Schmidt, St. Petersburg. [O.M.]

- Rennie, Dr. Edw. H., University, Adelaide, Australien. [O.M.]  
 Renouf, Dr. Edw., Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md. [O.M.]  
 Reubold, Friedr., Körnerstr. 45 I, Leipzig. [O.M.]  
 Reuter, Dr. Ferd., Zeche Rhein-Elbe bei Ueckendarf i. Westf. [O.M.]  
 Reuter, Dr. Ludwig, c. o. Mrs. Merck & Co., New York. [O.M.]  
 Reverdin, Fr., Chemiker, 9 rue du Stand, Genf. [O.M.]  
 Reyhler, Dr. Albert, Waas, St. Nicolas, Flandern. [O.M.]  
 Reyher, Dr. Rud., Mainzer Landstr. 253, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Rhodius, Gustav, Fabrikbesitzer, Burgbrohl. [O.M.]  
 Rhousopoulos, Dr. Otto A., Athen. [O.M.]  
 Rich, J. M., 50 West 38 Street, New York, U. S. A. [O.M.]  
 Richard, Dr. Bernhard, Techn. Hochschule, München. [O.M.]  
 Richards, Prof. Dr. Th. W., Harvard Coll., Cambridge, Mass. [O.M.]  
 Richardson, Arthur, Secretary, University College, Bristol. [L.M.]  
 Richardson, Clifford, Laboratory of the Bacter Asphalt Paving Co.  
 Long Island City, New York. [L.M.]  
 Richardson, Fred. Wm., 2 Farcliffe Place, Bradford, Yorkshire. [O.M.]  
 Richardson, Prof. Dr. George, Stanford University, California,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Richardson, W. H., c. o. the Newsky Thread Manufacturing Co.,  
 St. Petersburg. [O.M.]  
 Richarz, Dr. F., Eendenich. [O.M.]  
 Richter, Dr. E., Schiffbauerdamm 2 I I., Berlin NW. [O.M.]  
 Richter, Director F., Regierungsrath, Reichenberg, Böhmen. [O.M.]  
 Richter, Dr. M. M., Billwärder a. B., Hamburg. [O.M.]  
 Riddler, Herm., Südl. Stadtmauer 16, Erlangen. [A.M.]  
 Rieche, Dr. Fr., Oestrich. [O.M.]  
 Riecke, W., Universitäts-Laboratorium, Jena. [A.M.]  
 Riedel, Frank, A., Neue Promenade, Braunschweig. [A.M.]  
 Riedel, Joseph, Polann, Böhmen. [O.M.]  
 Riedt, Dr., Währingerstr. 51, Wien IX. [O.M.]  
 Riemerschmied, Dr. Karl, Abrecherstr. 4, München. [O.M.]  
 Riess, Dr. Joh., Grabengasse 14, Heidelberg. [O.M.]  
 Riet, Dr. Berthault van der, Friedrichstr. 26, Halle a. S. [O.M.]  
 Rietschoten, Dr. W. H. van, Ostzeedyk 144, Rotterdam. [O.M.]  
 Riggs, Dr. Rob., Trinity College, Hartford, Conn., U. S. A. [O.M.]  
 Rijn, Dr. J. J. L. van, Winschoten, Holland. [O.M.]  
 Rikoff, Dr. A., Küsterstr. 9, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Rilliet, Prof. Albert, 16 rue Bellot, Genf. [L.M.]  
 Rimbach, Dr. E., Stuttgarter Platz 5, Charlottenburg. [O.M.]  
 Rindell, Dr. Arthur, Lector, Mustiala, Finnland. [O.M.]  
 Rint, Otto, Erdbergstr. 27, Wien III. [O.M.]  
 Ris, Christoph, Adr. J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Ris-Kummer, Dr. Christoph, Nonnenweg 16, Basel. [O.M.]

- Rischbieth, Dr. P., Cuxhaven. [O.M.]
- Rising, Prof. Dr. W. B., University, Berkeley, Calif. [O.M.]
- Ritschke, Alexander, Chemiker, Müllerdorf bei Halle a. S. [O.M.]
- Ritthausen, Prof. Dr. H., Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr. [O.M.]
- Rivier, Henri, Chem. Laborat., Neuchâtel, Schweiz. [O.M.]
- Robert, William, aux Charmettes, Lausanne. [O.M.]
- Roberts, Prof. Ch. J., Wellesley College, Wellesley, Mass. [O.M.]
- Robinson, Hermann, Marienstr. 18a, pt. 1, Berlin NW. [O.M.]
- Robinson, H. H., Imperial College, Hankow, China. [L.M.]
- Rochussen, F., Bachstr. 10, Bonn. [O.M.]
- Rockwood, Prof. Elbert W., Iowa City, Iowa. [O.M.]
- Rodrian, Alfred, Fabrikant, i. F. C. Desaga, Heidelberg. [O.M.]
- Roedel, Seb., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E. [O.M.]
- Roeder, Dr. Ludwig, Louisenstr. 21, Görlitz. [O.M.]
- Roehmann, Prof. Dr. F., Ohlauer Stadtgraben 16, Breslau. [O.M.]
- Roemer, Dr. Adolf, B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Roemer, Dr. Peter, Nienburg a. S. [O.M.]
- Rössing, Dr. A., Rammelsburgerstr. 13, Braunschweig. [O.M.]
- Rössler, Armand, Lutterbacherstr., Mülhausen i. R. [A.M.]
- Rössler, Dr. Fritz, Untermainkai 27, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rössler, Dr. H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Rötheli, E., Sonneckstr. 6, Zürich IV. [A.M.]
- Rogge, Fr., Chemiker, Farbenfabriken, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Rogow, M., Schellingstr. 88, München. [O.M.]
- Rohde, Dr. Georg, Theresienstr. 73 I, München. [O.M.]
- Rohn, Dr. Wilh., M. 7. 17, Mannheim. [O.M.]
- Rohrbeck, Dr. Herm., Karlstr. 24, Berlin NW. [O.M.]
- Rohrer, Dr. Rudolf, Kepplerstr. 9, Tübingen. [A.M.]
- Rohrmann, Erich, Georgenstr. 35, Berlin NW. [A.M.]
- Rolfe, George W., 405 Broadway, Cambridgeport, Mass. [O.M.]
- Romburgh, Dr. P. van, Cultuurtuin, Tjikenmeuh, Buitenzorg, Java. [O.M.]
- Romig, Dr. Eugen, B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Roos, Dr. Israel, Langestr. 7, Frankfurt a. M. [O.M.]
- Roosen, Dr. Peter Adolf, Hattenheim a. Rh. [O.M.]
- Roques, Dr. Ad., 26 rue Ardoin, St. Ouen, Seine. [O.M.]
- Rosam, Ottokar, Vávrastr. 22, Prag, Weinberge. [O.M.]
- Roscoe, Prof. Dr. Sir H. E., F. R. S., 10 Bramham Gardens, Wetherby Road, London. [E.M.]
- Rose, Eduard, Rohrbacherstr. 47, Heidelberg. [O.M.]
- Rose, Prof. Dr. F., Universitätsplatz 2, Strassburg, Elsass. [O.M.]
- Rose, Dr. H., Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]
- Rosenbach, Prof. Dr. J., Schulstr. 1, Göttingen. [O.M.]
- Rosenberg, Dr. Max von, Sarskembe 15, Bonn. [O.M.]

- Rosengarten, George, Erfurterstr. 10, Jena. [O.M.]  
 Rosenheim, Dr. A., Alsenstr. 3 I, Berlin NW. [O.M.]  
 Rosenheim, Dr. Otto, 68 Bolsigs Park Gardens Hampstead, London NW. [O.M.]  
 Rosenthal, Dr. E., Feldbergstr. 124, Basel. [O.M.]  
 Rosenthal, Dr. Theod., Döllnitz b. Ammendorf-Radewell. [O.M.]  
 Roser, Prof. Dr. Wilhelm, Eschenheimer Anlage 31 a, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Rossi, Guido, Inst. chimico, Univers., Rom. [O.M.]  
 Rost, Dr. Adalbert, Annastr. 20, Cassel. [O.M.]  
 Roth, Walter, Kurfürstendamm 22, Berlin W. [O.M.]  
 Rathmund, Dr. V., Ottostr. 8 I, München. [O.M.]  
 Rowe, G. Vanner, 11. The Green, Stratford, London E. [O.M.]  
 Royle, Th., Dalton House, Upton Lane, Forest Gate, London E. [O.M.]  
 Rubner, Prof. Dr. Max, Kurfürstenstr. 99a, Berlin W. [O.M.]  
 Rudnew, Prof. Dr. W., Landw.- und Forst-Akademie, Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau. [O.M.]  
 Rudolph, Dr. Christian, Goethestr. 16, Offenbach a. M. [O.M.]  
 Ruebel, Dr. Reinhard, Privatassistent am Organ. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule, Carlsgraben 51, Aachen. [O.M.]  
 Rüdell, Dr. C., Apotheker, Kiel. [O.M.]  
 Rüdell, Dr. Fritz, Teichgraben 3, Jena. [A.M.]  
 Rüdorff, Prof. Dr. F., Marchstr. 7, Charlottenburg. [O.M.]  
 Rügheimer, Prof. Dr. Leopold, Chem. Univ.-Lab., Kiel. [O.M.]  
 Ruer, Dr. Rud., Mühlenkamp 3 II, Hamburg. [O.M.]  
 Ruete, Otto M., Lotzestr. 7, Göttingen. [A.M.]  
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Kurfürstenstr. 134, Berlin W. [O.M.]  
 Rütten, G. M., Haarlemmerstraat 123, Leiden. [A.M.]  
 Ruff, Otto, I. chem. Institut, Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Ruhemann, Dr. Siegf., Cajus College, Cambridge. [O.M.]  
 Ruhlmann, E., 39 rue Poissonnières, St. Denis-Paris. [O.M.]  
 Rumpf, Dr. G., Langestr. 15, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Runge, Paul, Arcisstr. 1, München. [O.M.]  
 Ranschke, Dr. G., Albrechtstr. 55, Breslau. [O.M.]  
 Ruoff, Dr. Georg W., Westendstr. 1, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Rupe, Dr. Hans, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Ruppel, Dr., Physiolog. Institut, Marburg. [A.M.]  
 Rusanoff, A. A., Technol. Institut, St. Petersburg. [O.M.]  
 Russell, Prof. Dr. W. J., F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. James Wood, London. [L.M.]  
 Ruthe, Herm., Zürichbergerstr. 12, Zürich. [A.M.]  
 Ruzitska, Dr. Béla, Univers.-Labor., Klausenburg, Ung. [O.M.]  
 Ryn, Dr. J. J. L. van, Café Suisse, Leiden, Holland. [A.M.]  
 Saarbach, Dr. L., 23 Williamstreet, New York. [O.M.]

- Sabanejeff, Prof. Dr. Alex., Univ.-Labor., Moskau. [O.M.]  
 Sabatier, Prof. M., Univers., Toulouse. [O.M.]  
 Sachs, Franz, Theresienstr. 122, München. [A.M.]  
 Sachs, Dr. Josef, Lodz, Russ. Polen. [A.M.]  
 Sachse, Dr. U., kais. Regierungsrath, Bergmannstr. 1, Zehlendorf,  
 Kr. Teltow. [O.M.]  
 Sack, Erwin, Neunkirchen, Bez. Arnberg. [O.M.]  
 Sadtler, Prof. S. P., 204 N. 34<sup>th</sup> Street, Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Salis, Dr. E. von, c. o. Hohenhausen & Co., Blackley b. Manchester  
 [O.M.]  
 Salkowski, Prof. Dr. E., Paulstr. 9, Berlin NW. [O.M.]  
 Salkowski, Dr. H., Prof. a. d. Akademie, Münster i. W. [O.M.]  
 Salomon, Dr. Alfred, Oranienburgerstr. 38, Berlin N. [O.M.]  
 Salomon, Dr. Alfred, Chausseestr. 3, Berlin W. [A.M.]  
 Salomon, Dr. Otto L., Steglitzerstr. 69, Berlin W. [O.M.]  
 Salomonson, Dr. H. W., Sarphatisstr. 28, Amsterdam. [O.M.]  
 Salter, Mortyn J., Northcote, Beaconsfield Road, New Southgate,  
 Middlesex. [L.M.]  
 Salzer, Theodor, Apotheker, Worms. [O.M.]  
 Salzmann, Dir. Dr. Maxim., 50 De Wittenkade, Amsterdam. [O.M.]  
 Sandmeyer, Dr. Traugott, Adr.: J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Sandoz, Eduard, i. F. Sandoz & Co., Basel. [O.M.]  
 Sanger, Prof. Dr. Charles R., Washington Univers., St. Louis, Md. [O.M.]  
 Santos e Silva, J. dos, Univers.-Laborat., Coimbra, Portugal. [O.M.]  
 Sarauw, Dr. Alfred, Adr.: Wilhelm Steinfels, p. A. Frau v. Kusparowicz,  
 Schiffbauerdamm 23, Berlin NW. [L.M.]  
 Sarauw, Dr. Eduard, Schwedenstr. 6, Konstanz. [L.M.]  
 Sarnow, Dr. C., Erkner b. Berlin. [O.M.]  
 Sarnow, G., Univers.-Laborat., Heidelberg. [O.M.]  
 Sartig, Dr. J., Weissenburgerstr. 28, Berlin N. [O.M.]  
 Sauer, A., Chemiker, Gasanstalt Scuatorska 8, Warschau. [O.M.]  
 Sauer, Dr. Ewald, i. F. Max Kaehler & Martini, Wilhelmstr. 50.  
 Berlin W. [O.M.]  
 Saul, Erich, Friedrichstr. 16, Rostock. [O.M.]  
 Saulmann, Dr. W., Königin-Augustastr. 41, Berlin W. [O.M.]  
 Sayers, Jos. Johnstone, Mayville House, Stevenston, Ayrshire. [O.M.]  
 Saytzeff, Prof. Dr. Alex., Universität, Kasan. [O.M.]  
 Saytzeff, Dr. Mich., Universität, Kasan. [O.M.]  
 Schaaff, Georg, Chemikalienhandlung, Marburg i. H. [O.M.]  
 Schaak, M., Chem. Inst. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Schaal, Dr. Eug., Feuerbach. [O.M.]  
 Schacherl, Dr. G., Privatdocent, Spitalgasse 31, Wien IX. [O.M.]  
 Schacht, Dr. C., Med.-Assessor, Mittelstr. 56, Berlin NW. [O.M.]  
 Schad, Dr. L., Tanneck, Marburg. [O.M.]

- Schäfer, Dr. L., Maywood, New Jersey, U. S. A. [O. M.]  
 Schäfer, Dr. Max, Neusalz a. Oder. [O. M.]  
 Schaeffer, Dr. L., Salzufer 20, Charlottenburg. [O. M.]  
 Schächli, Dr. Henry, Mittlödi, Kanton Glarus. [O. M.]  
 Schaer, Prof. Dr. Ed., Silbermannstr., Strassburg i. E. [O. M.]  
 Schaffner, M., Generaldirector, Aussig, Böhmen. [O. M.]  
 Schall, Adolf, Wockreuterstr. 26, Rostock. [A. M.]  
 Schall, Dr. Carl, Privatdocent, Friedhofgasse 6, Zürich. [O. M.]  
 Schamelhout, Albrecht, Watternstraat 22, Brüssel. [O. M.]  
 Scharff, Dr. Max, Wredestr. 53, Ludwigshafen a. Rh. [O. M.]  
 Scharpenack, Dr. Jul., Lindenastr. 22, Dresden-A. [O. M.]  
 Schauff, Fr., Apotheker, Barmen-Rittershausen. [O. M.]  
 Schaum, Dr. C., Windmühlenstr. 30 III, Leipzig. [O. M.]  
 Scheele, Carl von, Universitäts-Laboratorium, Upsala. [O. M.]  
 Scheffer, Dr. J. D. R., Willemstraat, Breda, Holland. [O. M.]  
 Scheibler, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. C., Buchenstr. 6, Berlin W. [O. M.]  
 Scheid, Carl, Univers.-Laborat., Freiburg i. B. [O. M.]  
 Scheidt, Dr. Felix, Hansaring 96, Cöln. [O. M.]  
 Schell, Prof. Dr. Wilh., Geh. Hofrath, Karlsruhe i. B. [O. M.]  
 Schellhorn, Bernhard, Georgenstr. 35, Berlin NW. [A. M.]  
 Schenck, Rud., Zinkgartenstr. 7, Halle a. S. [O. M.]  
 Scherk, Ernst, Apotheker, Schlegelstr. 2 III, Berlin N. [A. M.]  
 Scherpenzeel, L. van, Breestraat 147, Leiden. [A. M.]  
 Schertel, Dr. A., Weisbachstr. 11, Freiberg, Sachsen. [O. M.]  
 Scheuerer-Kestner, Aug., Senator, 8 Rue Pierre, Charron. [O. M.]  
 Schey, L. T. C., Reichs-Universität, Leiden. [O. M.]  
 Schickendantz, Prof. Friedr., Colle Cuyo 1571, Buenos Aires. [L. M.]  
 Schidrowitz, Dr. Ph., 102 Oxford Gardens, Notting Hill, London W.  
 [O. M.]  
 Schieffelin, Dr. Wm. Jay, 170/72 William St., New York. [O. M.]  
 Schieseck, E., Chemiker, Tegeler Weg 2, Charlottenburg. [O. M.]  
 Schiff, Prof. Dr. Hugo, Via Gino Capponi 3, Florenz. [L. M.]  
 Schiff, Prof. Dr. Rob., Chem. Lab., Piazza Areirescorado, Pisa. [O. M.]  
 Schillinger, Dr. A., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O. M.]  
 Schimpff, Wilhelm, Universitäts-Laboratorium, Jena. [A. M.]  
 Schjerning, H., Vodroffrei 28, Kopenhagen. [O. M.]  
 Schlegel, Hans, Assist. a. d. Kgl. Industrieschule, Nürnberg. [O. M.]  
 Schleussner, Karl, Arcisstr. 1, München. [O. M.]  
 Schlieper, Dr. Ad., Fabrikbesitzer, Hofaue 14, Elberfeld. [O. M.]  
 Schlömann, Dr. W., Chem. Fabrik, Griesheim a. M. [O. M.]  
 Schlösser, C. Anton, Elberfeld. [O. M.]  
 Schlossberg, S., Joachimsthalerstr. 9, Charlottenburg. [A. M.]  
 Schlumberger, Albert, Chem. Labor., Techn. Hochschule, München.  
 [A. M.]

- Schluttig, Oswald, Director, Loschwitz. [O.M.]
- Schmalzigang, Dr. A., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Schmid, Dr. Ernst, B. Anilin- u. Sodaf., Neuville s. Saône, Rhône. [O.M.]
- Schmid, Dr. Hans, Adr. J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]
- Schmid, Dr. Jacob, Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel. [O.M.]
- Schmidmer, Ed., Egydienplatz 31, Nürnberg. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Albrecht, Müllerstr. 170—171, Berlin N. [O.M.]
- Schmidt, Alfred, Adr.: E. Leybold's Nachf., Köln a. Rh. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Carl, Carnap bei Essen a. Ruhr. [A.M.]
- Schmidt, Ed., Deutsche Apotheke, Vernex-Montreux, Schweiz. [O.M.]
- Schmidt, Prof. Dr. Ernst, Marbacherweg, Marburg i. H. [O.M.]
- Schmidt, Dr. F. W., Zähringerstr. 26, Bern. [O.M.]
- Schmidt, Dr. F., Jahnstr. 1, Höchst a. M. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Hermann, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Julius, Weissenburgerstr. 3, Würzburg. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Ludwig, Griesheim a. M. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Max, Mainkur bei Frankfurt a. M. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Moritz, Adr.: Farbenfabr., Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Schmidt, Professor Dr. O., Neckarstr. 67, Stuttgart. [O.M.]
- Schmidt, Paul, Pallasstr. 16, Berlin W. [O.M.]
- Schmidt, Paul F., Leipzigerstr. 1, Reudnitz-Leipzig. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Raymund, Lindenstr. 1, Leipzig. [O.M.]
- Schmidt, Dr. Robert E., Farbenfabrik, Elberfeld. [O.M.]
- Schmidtman n, Hermann, Philippstr. 5 II r., Berlin NW. [O.M.]
- Schmiedel, Theodor, Heufeld (Ober-Bayern). [O.M.]
- Schmiess, Dr. G., Universitäts-Laboratorium, Zürich. [O.M.]
- Schmitt, Hofrath, Director Dr. C., Schwalbacherstr. 30, Wiesbaden. [O.M.]
- Schmitt, Prof. Dr. R., Geh. Hofrath, Grenzstr. 2, Radebeul b. Dresden. [O.M.]
- Schmitz, Dr. A., Concordiastr. 99, Düsseldorf. [O.M.]
- Schmitz, Dr. Jacob, Bismarckstr. 43, Ludwigshafen. [O.M.]
- Schmitz, Wilhelm, Pflughofstr. 6 I, Tübingen. [O.M.]
- Schmook, Hugo, Feldgasse 13, Wien XIII. [A.M.]
- Schneider, Dr. Bernh. Frhr. von, Barerstr. 69 I, München. [O.M.]
- Schneider, Geh. Rath, Prof. Dr. E. R., v.d. Heydtstr. 15 pt., Berlin W. [O.M.]
- Schneider, Prof. J., Rector der Kgl. Kreisrealschule, Passau. [O.M.]
- Schneider, Dr. R., Farbwerke, Griesheim a. M. [O.M.]
- Schneider, Prof. Theodor, 5 rue Bosio, Paris-Auteuil. [O.M.]
- Schneider, Dr. W., Assistent am physikal. chemisch. Institut, Giessen [A.M.]
- Schnell, Dr. Ludwig, Untere Donaustr. 33, Wien II. [A.M.]

- Schnyder, Egmont, Ges. f. chem. Ind., Basel. [O.M.]  
 Schöbig, Dr. Eug., Birkenstr. 13b II, Berlin NW. [O.M.]  
 Schöffel, Prof. Dr. R., k. k. Bergakademie, Leoben. [O.M.]  
 Schöller, Caesar, Adr.: Rud. Schöller, Zürich. [L.M.]  
 Schöller, Ferd., Fabrikbesitzer, Opladen. [O.M.]  
 Schöllkopf, Aimé, Thaon, Vosges, près Epinal, France. [O.M.]  
 Schön, G. A., Mertenweg, Mülhausen i. E. [O.M.]  
 Schöne, Dr. Hugo, Eisenbahnstr. 6 III, Leipzig-Lindenau. [O.M.]  
 Schöpf, Dr. Martin, Schürbeckerstr. 1, Hamburg-Hohenfelde. [O.M.]  
 Scholl, Dr. Franz, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Scholl, Prof. Dr. Roland, Luisenstr. 27, Karlsruhe. [O.M.]  
 Scholtz, Dr. Max., Gartenstr. 42, Breslau. [O.M.]  
 Schorlemmer, Karl, Zanggasse 34 I, Mainz. [O.M.]  
 Schott, Dr. Otto, Jena. [O.M.]  
 Schotten, Prof. Dr. Carl, Kaiserl. Reg.-Rath, In den Zelten 13, Berlin NW. [O.M.]  
 Schottländer, Dr. Paul, Göthestr. 87, Charlottenburg. [O.M.]  
 Schrader, Georg M. J., 4. städt. Gasanstalt, Berlin NO. 43. [O.M.]  
 Schramm, Prof. Dr. Julian, Universität Krakau. [O.M.]  
 Schranzhofer, Franz, K. K. Staats-Oberrealschule, Steyr, Ob.-Oester. [A.M.]  
 Schraube, Dr. C., Apotheker, O. Rhein-Ufer 19, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Schreurs, Dr. H. J. H., Höhere Bürgerschule, Roermond, Holland. [O.M.]  
 Schröder, Franz, Liebigstr. 28 II, Leipzig. [O.M.]  
 Schröder, Richard, Universitäts-Laboratorium, Jena. [A.M.]  
 Schröder, Prof. Dr. W. von, Gaisbergstr. 33, Heidelberg. [O.M.]  
 Schrötter, Dr. Hugo, Chem. Inst. d. Universität, Graz. [O.M.]  
 Schüle, Rudolf, 3 Vlorhofgasse, Zürich. [A.M.]  
 Schüller, Alb., Chem., Anilinf.-Fab., Mainkur b. Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Schüpphaus, Dr. Rob., 118 Pennsylvania Ave., Brooklyn, N.Y. [O.M.]  
 Schütz, Dr. Otto, Heischeid bei Denklingen, Reg.-Bez. Cöln. [A.M.]  
 Schütze, Max, Techn. Chemiker, Weimarstr. 10, Charlottenburg. [A.M.]  
 Schultz, Prof. Dr. G., Giselastr. 3, München. [O.M.]  
 Schultze, Herm., Weberstr. 15, Bonn a. Rh. [O.M.]  
 Schulz, Dr. Heinr., Cornelius Heyl'sche Lederfabriken, Worms. [O.M.]  
 Schulz, Dr. Hugo, Magdeburg. [O.M.]  
 Schulz, Dr. Oscar, Physiolog. Inst., Erlangen. [O.M.]  
 Schulz, Dr. Rudolf, Fechenheim a. M. [O.M.]  
 Schulze, Dr. B., Dirigent der agricult.-chemischen Versuchsstation, Matthiasplatz 19 I, Breslau. [O.M.]  
 Schulze, Prof. Dr. Ernst, Polytechnikum, Zürich. [O.M.]

- Schulze, Dr. Gustav, Kaiserstr. 30, Magdeburg. [O.M.]  
 Schulze, Director Dr. K. E., Chem. Fabrik Lindenhof, Waldhof. [O.M.]  
 Schunck, Dr. Ed., Kersall bei Manchester, Engl. [O.M.]  
 Schunck, Dr. H., B. Anilin- & Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Schuncke, Dr. Julius, B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Schwab, Dr. L. C., Sedanstr. 53, Bernburg. [O.M.]  
 Schwab, Otto, Türkenstr. 26 II, München. [A.M.]  
 Schwabe, Dr. C., Habertasstr. 193, Crefeld. [O.M.]  
 Schwärzle, Franz, Königstr. 11, Rostock. [O.M.]  
 Schwärzlin, A., Chem. Inst. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Schwalbe, Prof. Dr. B., Director, Georgenstr. 30/31, Berlin NW.  
 [O.M.]  
 Schwalbe, Dr. C., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.  
 [A.M.]  
 Schwalm, Dr. Julius, Apotheker, Krankenhaus-Apotheke, Darm-  
 stadt. [O.M.]  
 Schwan, Dr. Nicolaus, Stadtgarten 7 I, Höchst a. M. [O.M.]  
 Schwanert, Professor Dr. H., Greifswald. [O.M.]  
 Schwanhäuser, August, Markt 4, Würzburg. [O.M.]  
 Schwarz, Dr. B., Coblenzerstr. 152, Bonn. [O.M.]  
 Schwarz, Dr. Carl, Parkstr. 8, Hannover. [O.M.]  
 Schwarz, Max, 200—202 North Street, New York. [O.M.]  
 Schwarz, Dr. Ph., Obergasse 11, Homburg v. d. Höhe. [O.M.]  
 Schwarz, Dr. Wilh., Güntherstr. 22, Sondershausen i. Th. [O.M.]  
 Schwebel, Dr. Paul, Lessingstr. 31, Berlin W. [O.M.]  
 Schweikert, Louis, Pabianice b. Lodz. [O.M.]  
 Schweinitz, Prof. Dr. E. A. v., Dep. of Agric., Washington, D. C.  
 [O.M.]  
 Schweitzer, Dr. Hugo, 159 Frontstreet, New York. [O.M.]  
 Schweitzer, Dr. Rudolf, Amalienstr. 33, Karlsruhe. [O.M.]  
 Schweitzer, Dr. Wilh., L. 13 No. 1<sup>a</sup>, Mannheim. [O.M.]  
 Scott, Dr. Alex., Chem. Labor., Pembroke Str., Cambridge. [O.M.]  
 Scriba, Hermann, Akademiestr. 2, Heidelberg. [A.M.]  
 Sears, Arthur, 178 Devonshire Street, Boston (Mass.). U.S. A. [A.M.]  
 Seel, E., Chem. Inst. d. Universität, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Seelemann, Dr. A., Dömnitz a. E. [O.M.]  
 Seelig, Dr. Ed., Gneisenastr. 115 II, Berlin SW. [O.M.]  
 Seherr-Thoss, Manfred Freiherr von, Hohenzollernstr. 11, Berlin.  
 [O.M.]  
 Seitz, C. A. C., Plattenstr. 7, Zürich. [O.M.]  
 Seitz, Ludwig, Apotheker, München-Haidhausen. [O.M.]  
 Seliwanoff, Dr. Th. von, Land- und Forstwissenschaftl. Institut,  
 Nowoja Alexandria, Gouv. Ljublin, Russland. [O.M.]  
 Sell, William James, 1 Benet Place, Cambridge, Engl. [O.M.]

- Seltzer, Carl A., St. Ludwig i. E. [O.M.]  
 Sembritzki, Curt, I. Chem. Institut, Georgenstr. 34-36, Berlin. [O.M.]  
 Semper, Dr. Aug., Klopstockstr. 25, Altona. [O.M.]  
 Senfter, Dr. Ludwig, Oppenheim. [O.M.]  
 Senger, Dr. Emil, Friedrichstr. 10, Grünau b. Berlin. [O.M.]  
 Senhofer, Professor Dr. C., Innsbruck. [O.M.]  
 Senior, Prof. Dr. A., Queen's College, Galway, Irland. [L.M.]  
 Senninger, Dr. Herm., Bratfischwinkel 321, Passau. [O.M.]  
 Serebrakow, S. D., Chem. Univers.-Labor., Moskau. [O.M.]  
 Sertorius, Dr. Adolf, Oak Work, Station Road, Crumpsall-Manchester. [O.M.]  
 Sertz, H., Friedrichstr. 12, Erlangen. [O.M.]  
 Servat, Prof. Dr., Francisco, Santiago, Chile. [A.M.]  
 Sesemann, Dr., Lydia, Pré du Marché, Pension Dentan, Lausanne. [O.M.]  
 Sestini, Prof. Fausto, Direttore della Stazione agronom., Pisa. [O.M.]  
 Seubert, Prof. Dr. Karl, Techn. Hochschule, Hannover. [O.M.]  
 Sencker, Anton, Universität, Basel. [O.M.]  
 Seybel, Paul, Liesing bei Wien. [O.M.]  
 Seyberth, Dr. Herm., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Seyewetz, A., Chef des trav. à l'École de Chimie industrielle de Lyon, Lyon. [O.M.]  
 Shadwell, John E. L., Meadowbank, Melksham, Wilts. [O.M.]  
 Shenstone, Will. Ashwell, Clifton College, Bristol. [O.M.]  
 Sherman, Dr. P. L., 66 So. State Street, Ann Arbor, Mich., U. S. A. [O.M.]  
 Shimomura, Prof. K., Harris School of Science, Doshisha, Kyoto, Japan. [O.M.]  
 Shukoff, Dr. A., Borovaia 86, St. Petersburg. [O.M.]  
 Sicha, Anton J., Spitalgasse 31, Wien IX. [O.M.]  
 Sieber, Dr. B., Attisholz b. Solothurn, Schweiz. [O.M.]  
 Sieber, Wilh., Techn. Hochschule, München. [O.M.]  
 Sieber, Dr. med. Nadine, Chem. Laboratorium d. K. Inst. f. exp. Medicin, St. Petersburg. [O.M.]  
 Sieg, Paul, Schöneberger Ufer 48, Berlin W. [O.M.]  
 Siegert, Dr. O., Inselstr. 7, Leipzig. [O.M.]  
 Siegfried, B., Chem. Fabrik, Zofingen, Schweiz. [O.M.]  
 Siegfried, Dr. Max A., Sidonienstr. 59 III, Leipzig. [O.M.]  
 Siegle, R. G., Geh. Commerzienrath, Reinsburgstr. 38, Stuttgart. [O.M.]  
 Sieker, F. A., 128 Williamstr., New York. [O.M.]  
 Siepermann, Dr. W., Königstr. 116, Elberfeld. [O.M.]  
 Siermann, Director Dr. E., Kantstr. 111, Charlottenburg. [L.M.]  
 Sievers, Dr. W., Salzgitter. [O.M.]  
 Silber, Dr. Paul, Universität, Bologna. [O.M.]

- Silberstein, Dr. Alfred, Erkner bei Berlin. [O.M.]  
 Simon, Dr. A., Johannesburg, Transvaal, Afrika. [O.M.]  
 Simon, Dr. Carl, p. A. J. R. Geigy & Co., Leopoldshöhe b. Basel.  
 [O.M.]  
 Simon, Dr. S. E., Belleville, New Jersey. [O.M.]  
 Simon, Prof. Dr. W., 1348 Block St., Baltimore, Md. [O.M.]  
 Simons, Paul, Alexanderstr. 22, Elberfeld. [O.M.]  
 Simpson, W. S., 95 Darenth Rd., Stamford Hill, London N. [O.M.]  
 Šipöcz, Dr. Ludwig, Stadtchemiker, Sprudelsalzwerk, Karlsbad i. B.  
 [O.M.]  
 Skobelzinn, Alex. W., Gaisbergstr. 27, Heidelberg. [O.M.]  
 Skraup, Prof. Dr. Zdenko H., Lerchgasse 2, Graz. [O.M.]  
 Slagle, Rob. L., Johns Hopkins University, Baltimore, Ma. [O.M.]  
 Slocum, Dr. Frank L., Linden Ave., East End, Pittsburg, Pa. U. S. A.  
 [O.M.]  
 Sluytermann, van Loo, W. L., Arnheim, Holland. [A.M.]  
 Smith, Prof. Albert W., School of Applied Science, Cleveland, Ohio.  
 [O.M.]  
 Smith, Prof. Dr. Alex., University, Chicago, Ill. [O.M.]  
 Smith, Prof. Dr. Edgar F., University, Philadelphia, Pa. [O.M.]  
 Smith, F. W., c. o. F. A. Kendall, Framingham, Mass. [O.M.]  
 Smith, Dr. John H., Wollishofen-Zürich. [O.M.]  
 Smith, William A., Johns Hopkins University, Baltimore. [A.M.]  
 Smithells, Prof. Arthur, Yorkshire College, Leeds. [O.M.]  
 Smythe, J. A., Obere Masch 1, Göttingen. [A.M.]  
 Snape, Prof. Dr. Henry Lloyd, Univ. of Wales, Aberystwyth, Wales.  
 [O.M.]  
 Soden, Dr. Hugo v., König Johannstr. 12, Leipzig. [O.M.]  
 Söderbaum, Dr. Henrik Gustaf, Univ.-Labor., Upsala. [O.M.]  
 Söldner, Dr. Friedr., Augustenstr. 63, Stuttgart. [O.M.]  
 Sörensen, S. P., Polytechn. Lehranstalt, Kopenhagen. [O.M.]  
 Solonina, Wassily A., Techn. Anstalt, Deutsche Strasse, Moskau. [O.M.]  
 Sommer, Carl, Pharmaceut. Institut der Univers., München. [A.M.]  
 Sondén, Ingenieur Klas K., Hogskola, Stockholm. [O.M.]  
 Sondheimer, A., Kruteraustr. 22, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Sonne, Dr. Wilh., Heinrichstr. 55, Darmstadt. [O.M.]  
 Sonnenfeld, Dr. Ernst, E. kgl. ungar. Eisen- u. Stahl-Werke, Diósgyor,  
 Ungarn. [O.M.]  
 Sorabji, Dr. B., Khan Bahadur, 9 Grant Road, Bombay, Indien. [O.M.]  
 Sostegni, Prof. Dr. L., R. Scuola di Viticoltura ed Enolog., Avellino,  
 Italien. [O.M.]  
 Spady, Dr. Joh., Adr.: W. P. Zuboff, Alexandrow, Gouv. Wladimir.  
 [O.M.]  
 Spalteholz, Prof. Dr. Werner, Plagwitzstr. 9, Leipzig. [O.M.]  
 Spalteholz, Dr. W., Koolteerfabriek, Amsterdam. [O.M.]

- Spear, J., p. A. Frau v. d. Planitz, Böttnergasse 8, Würzburg. [O.M.]  
 Speier, A., Georgenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]  
 Spenser, Dr. J. G., 370 Central Ave., Cleveland, Ohio. [O.M.]  
 Speyers, Prof. L. Clarence, Rutgers College, New Brunswick, New Jersey, U. S. A. [O.M.]  
 Spica, Prof. Pietro, Istit. chim. farmac., Padua. [L.M.]  
 Spiecker, Dr. A., p. Adr. Apotheker C. Lonnes, Münsterstr. 5, Bonn. [O.M.]  
 Spiegel, Dr. Ad., Grube Messel b. Darmstadt. [O.M.]  
 Spiegel, Dr. Leop., Mühlheim a. Main. [O.M.]  
 Spiegler, Dr. Eduard, Allgem. Krankenhaus, Wien IX. [O.M.]  
 Spilker, Dr. Adolf, Erkner. [O.M.]  
 Spiller, William, Atlas chem. Works, Hackney Wick, London E. [O.M.]  
 Spindler, N., Köpenickerstr. 91 II, Berlin SO. [A.M.]  
 Spiro, Dr. Karl, Courbièrestr. 8, Berlin W. [O.M.]  
 Spitzer, Dr. Alfons, Vösendorf b. Wien. [O.M.]  
 Spivey, W. T. N., University, Chem. Laboratory, Cambridge, Engl. [O.M.]  
 Sprague, Dr. Charles T., Villa Rehm, Höchst a. M. [O.M.]  
 Sprenger, Herm., Universitätsstr. 32, Erlangen. [O.M.]  
 Spring, Prof. Walter, 32 rue Beckmann, Lüttich. [O.M.]  
 Springer, Dr. Alfred, Box 621, Cincinnati, Ohio. [O.M.]  
 Springmann, Arthur, Sonnenquai 16 III, Zürich. [O.M.]  
 Spruck, Dr. L., Kgl. Gewerbe-Inspector, Iserlohn. [O.M.]  
 Spruck, Willy, Plattenstr. 26, Fluntern, Zürich. [O.M.]  
 Squire, Dr. W. S., Clarendon House, St. Johns Wood Park, London. [O.M.]  
 Staats, Dr. Georg, Crone a. d. Brahe. [O.M.]  
 Stade, Georg, Barbados, Br. West Indies, P. O. Box 176. [A.M.]  
 Stadt, E. van de, Zaandam, Holland. [O.M.]  
 Staedel, Geh.-Rath Prof. Dr. W., Herdweg 76, Darmstadt. [O.M.]  
 Stahel, Dr. Rudolph, Treppenstr. 12, Elberfeld. [O.M.]  
 Stahlschmidt, Prof. Dr. C., Polytechnikum, Aachen. [O.M.]  
 Stamm, Rudolf, Steingasse 7, Heidelberg. [O.M.]  
 Stauss, Dr. Walther, Neue Brennerstr. 20 II, St. Georg, Hamburg. [O.M.]  
 Stavenhagen, Dr. A., Sigismundstr. 5, Halensee b. Berlin. [O.M.]  
 Stebbins, James H., 114 Pearlstreet, New York. [O.M.]  
 Steche, Dr. Albert, Adr. Heine & Co., Leipzig. [O.M.]  
 Steenhuis, Dr. W. J., Schiedam, Holland. [O.M.]  
 Steffens, Carl, Uhlandstr. 8, Hannover. [O.M.]  
 Steffens, H., Director d. Zuckerfabrik, Lüben, Schlesien. [O.M.]  
 Steiger, Otto, Chemiker, Colorist, Wasserwerkstr., Zürich. [O.M.]  
 Stein, Dr. Max, Lissen-Osterfeld, Bez. Halle. [O.M.]

- Stein, Dr. O., Köpenickerstr. 194 II, Berlin SO. [O.M.]  
 Steiner, Dr. A., Chem. Labor., Leutschau, Ob.-Ungarn. [O.M.]  
 Steiner, Dr. Alex., Alserstr. 27 II, Thür 10, Wien VII. [O.M.]  
 Steiner, Dr. Arnold, Adr.: Sandoz & Co., Basel. [O.M.]  
 Steinkauler, Dr. Th., Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Steinkopf, Otto, Grubenstr. 15, Rostock. [A.M.]  
 Stelsner, Dr. Rob., Alt-Moabit 19 III, Berlin NW. [O.M.]  
 Stephan, Dr. K., Poßtenweg 7 I, Leipzig-Gohlis. [O.M.]  
 Stern, Dr. Alfred, Chem. Institut der Techn. Hochschule, Karlsruhe.  
 [A.M.]  
 Sternberg, W., Chem. Institut der Univers., Strassburg i. E. [A.M.]  
 Sternitzky, Dr. Hermann, Dachauerstr. 97 II, München. [O.M.]  
 Stettenheimer, Dr. L., Berleburg. [O.M.]  
 Stendel, Dr. V., Realanstalt, Reutlingen. [O.M.]  
 Stendemann, Dr. Hugo, Kronprinzenstr. 4, Baden-Baden. [O.M.]  
 Stewart, Dr. Andrew, No. 1420, "Q" Street, N. W. Washington D. C.  
 [O.M.]  
 Stewart, Dr. A. Y., 6 Avenue de Jena, Paris. [O.M.]  
 Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Ferdinandstr. 73, Hamburg. [O.M.]  
 Stiasny, Edmund, Zürichbergstr. 18, Zürich. [A.M.]  
 Stieglitz, Dr. Julius, University, Chicago. [O.M.]  
 Stiehl, Wilh., Johannisplatz 25 III, Leipzig. [O.M.]  
 Stierlin, Dr. R., Universitätsstr. 12, Zürich. [O.M.]  
 Stillman, Prof. Dr. John M., Stanford University, California,  
 U. S. A. [O.M.]  
 Stobbe, Dr. Joh., Grassistr. 36 III, Leipzig. [O.M.]  
 Stock, Dr. Aug., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Stockhardt, Paul, Lärchenstr. 13, Hannover. [A.M.]  
 Stockmeier, Dr. Hans, Gewerbemuseum, Nürnberg. [O.M.]  
 Stoddard, Prof. Dr. John T., Northampton, Mass. [O.M.]  
 Stoddard, William B., Johns Hopkins University, Baltimore. [O.M.]  
 Stoehr, Prof. Dr. Carl, Universität, Kiel. [O.M.]  
 Störmer, Rich., Chem. Inst. Rostock. [O.M.]  
 Stoffregen, Dr. O., Kaiser Wilhelmstr. 29, Braunschweig. [O.M.]  
 Stohmann, Prof. Dr. Fr., Agricult.-chem. Institut der Universität,  
 Leipzig. [O.M.]  
 Stohr, Dr. Franz, Schiffsamtsgasse 13, Wien. [O.M.]  
 Stokes, Prof. Dr. Henry N., Geological Survey, Washington. [O.M.]  
 Stolberg, Dr. Karl, Univers.-Labor., Erlangen. [O.M.]  
 Stollé, Robert, Baumschulenallee 6, Bonn. [O.M.]  
 Stolz, Dr. Friedrich, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]  
 Storch, Ludwig, Assistent, D. techn. Hochschule, Prag. [O.M.]  
 Storck, F., Director, Mariengasse 921, 4 neu, Prag. [O.M.]  
 Stramer, Dr. Wilh., Kaiserstr. 12, Nürnberg. [O.M.]

- Stransky, Dr. Sigm., I. Ungarische Petroleum-Industrie-Actien-Gesellschaft, Budapest. [O.M.]
- Strasburger, Dr. Joseph, i. F. Bode & Strasburger, Iljinka Spat-jewski pereulok, Haus Guskow, Moskau. [O.M.]
- Strauss, Dr. Rob., Elektrochemische Werke, Bitterfeld. [O.M.]
- Streatfield, Frederick Wm., Technical College, Finsbury, Tabernacle Row, London E. C. [O.M.]
- Strebel, Otto, Friedrichstr. 17, Rostock. [A.M.]
- Strecker, Dr. Otto, Schlossplatz, Mainz. [O.M.]
- Stricker, Dr. Th., Adr.: H. Schaeffer & Co., Pfastadt i. E. [O.M.]
- Stritar, Milan Josef, Herbeckstr. 84, Wien XVIII, 2. [A.M.]
- Strömholm, David, Univers.-Labor., Upsala. [O.M.]
- Strokirk, C. G., Director d. agricult.-chem. Station, Hernösand, Schweden. [O.M.]
- Stroof, Director J., Chem. Fabrik, Griesheim a. M. [O.M.]
- Struve, Professor Dr. H. von, Staatsrath, Excellenz, Tiflis. [O.M.]
- Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska, U. S. A. [O.M.]
- Stuart, Charles M., St. Dunstan's College, Catford, London SE. [O.M.]
- Studer, Dr. A., 10 Marsdenstr., Manchester, Engl. [O.M.]
- Stüber, Dr. O., Friedrichstr. 1B, Stuttgart. [O.M.]
- Stuhlmann, Dr. C. C., chem. Labor., Freiburg i. Br. [O.M.]
- Suchsland, Rud., No. 11 Gwydr Terrace, Swansea, Engl. [O.M.]
- Suckow, A., Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Sudborough, Dr. J. J., University College, Rothingham, England. [O.M.]
- Suida, Prof. Dr. Wilh., Mariannengasse 21, Wien IX. [O.M.]
- Sule, Dr. Ottokar, Brenntegasse 1, Prag. [O.M.]
- Sundwick, Prof. Dr. E., physiol.-chem. Inst., Helsingfors. [O.M.]
- Swarts, Dr. Fred., Universität, Gent. [O.M.]
- Swarts, Prof. Dr. Th., 48 rue Terre-neuve, Gent. [O.M.]
- Sworn, S. A., 29 Kent Road, Gravesand, London. [O.M.]
- Tacke, Dr. Bruno, Moorversuchsstation, Bremen. [A.M.]
- Täuber, Dr. Ernst, Gartenstr. 177, Berlin N. [O.M.]
- Tafel, Dr. Julius, Maxstr. 4, Würzburg. [O.M.]
- Tagliani, Rinaldo, Chem. Labor. d. Techn. Hochschule, München. [A.M.]
- Takamatsu, Prof. T., Tokio, Engeneering College. [O.M.]
- Talbot, Prof. Dr. Henry P., Inst. of Techn., Boston, Mass. [O.M.]
- Tamba, Prof. Dr. K., Hongoku Yumochijo II, 20, Tokio. [O.M.]
- Tambach, Dr. Rudolf, Nieder-Ingelheim. [O.M.]
- Tambor, Dr. J., Univers.-Labor., Bern. [O.M.]
- Tammann, Dr. Gustav, Privatdocent, Universität, Dorpat. [O.M.]
- Tappeiner, Prof. Dr. H., Uhlandstr. 4, München. [O.M.]
- Tauber, Dr. E., Universitätsstr. 38, Strassburg i. E. [O.M.]

- Taverne, Dr. H. J., Witte Singel 10, Leiden, Holland. [O.M.]
- Tawildarow, Prof. Dr. Nicol., Chem. Lab. d. technol. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
- Tcherniac, Dr. J., Thalstr. 1, Freiburg i. B. [L.M.]
- Tedeschi, Dr. Vittorio, 23 Corso Stadion, Triest. [O.M.]
- Teamer, Dr. Hermann, Wittenberge, Bez. Potsdam. [O.M.]
- Tease, Dr. Theod., Holbeinstr. 2, Basel. [O.M.]
- Than, Prof. Dr. C. v., Museumring 4, Budapest. [L.M.]
- Thate, Dr. Alexander, Freiberg i. S. [O.M.]
- Theurer, Dr. C. A., Act.-Ges. f. Anilinf., Berlin SO. [O.M.]
- Thiel, Dr. Julius, Assist. a. Labor. f. angew. Chemie, Erlangen. [O.M.]
- Thiel, Dr. Walther, 125 Accles Old Road, Pendleton, Manchester. [O.M.]
- Thiele, Dr. Edmund, Sternstr. 6 II, Elberfeld. [O.M.]
- Thiele, Dr. Herm. P. H. H., Viktoriastr. 10, Dresden. [O.M.]
- Thiele, Prof. Dr. Johannes, Schellingstr. 76 I, München. [O.M.]
- Thieme, Dr. Bruno, Pulverfabrik, Troisdorf b. Köln. [O.M.]
- Thierfelder, Prof. Dr. H., Physiol. Institut., Dorotheenstr. 35, Berlin NW. [O.M.]
- Thörner, Dr. Wilh., Moltkestr. 10, Osnabrück. [O.M.]
- Thomas, Ernst, Hessstr. 36, München. [O.M.]
- Thomas, Dr. J. C. A. Simon, Alexanderkade 3, Amsterdam. [O.M.]
- Thompson, Prof. Dr. C. M., University College, Cardiff. [L.M.]
- Thoms, Prof. Dr. G., Polytechnikum, Riga. [O.M.]
- Thoms, Dr. Hermann, Neue Hochstr. 6, Berlin N. [O.M.]
- Thomson, George C., 23 Kersland Terrace, Hillhead, Glasgow. [O.M.]
- Thorne, Dr. Leon. Temple, 8 Dynevor Road, Richmond, Surrey. [O.M.]
- Thorp, Dr. F. H., Blomington, Ill., U. S. A. [O.M.]
- Thorp, Will., 24 Crouch Hall Road, Crouch End, London N. [L.M.]
- Thorpe, Prof. T. E., Government Laboratory, Somerset House, London W. C. [L.M.]
- Thugutt, Stanislaus, Marienhofstr. 5, Dorpat. [O.M.]
- Thun, Dr. Karl, Farbenfabriken vorm. Baeyer & Co., Elberfeld. [O.M.]
- Thurnauer, Dr. G., Kent Laboratory, University, Chicago. [O.M.]
- Tichrinsky, Dr. M., Technolog. Institut, St. Petersburg. [A.M.]
- Tiemann, Prof. Dr. Ferd., Bendlerstr. 18, Berlin W. [O.M.]
- Tiesenholt, Woldemar, Techn. Inst., St. Petersburg. [O.M.]
- Tigerstedt, Dr. Arthur, Serpentschoff, Russland. [A.M.]
- Tilden, Prof. W. A., 9 Ladbroke Gardens, London W. [L.M.]
- Timmermann, Dr. Harald, Gaussstr. 2, Göttingen. [A.M.]
- Timofejew, Prof. Dr. Wladimir, Universität, Charkow. [O.M.]
- Tingle, Dr. J. Bishop, Chem. Department, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., U. S. A. [O.M.]
- Tischbein, Robert, Goethestr. 12 II 1., München. [O.M.]

- Tiatschenko, W., Chemisches Universitäts-Laboratorium, St. Petersburg. [O. M.]
- Tkatsch, Akim, Johannis-Allee 14, Leipzig. [O. M.]
- Tobias, Dr. G., Waterloo-Ufer 12 pt., Berlin SW. [O. M.]
- Töhl, Prof. Dr. Albert, Bremerstr. 72-73, Berlin NW. [O. M.]
- Toennies, Dr. Paul, Blankenburg, Schwarzathal. [O. M.]
- Tollens, Prof. Dr. B., Director d. Agricult.-chem. Laboratoriums der Univers., Göttingen. [O. M.]
- Torrey, H. A., 68 Pearlstr., Middletown, Conn., U. S. A. [O. M.]
- Traphagen, Frank W., Bozeman, Mont., U. S. A. [O. M.]
- Traube, Dr. Ja., Karlstr. 46 I, Berlin NW. [O. M.]
- Traube, Dr. Wilhelm, Chausseestr. 123, Berlin N. [O. M.]
- Traumann, Dr. V., Rumpenheim b. Offenbach a. M. [O. M.]
- Traun, Dr. H., Claudiusstr. 47, Wandsbeck. [O. M.]
- Trautmann, Emil, Adr.: Weiss-Fries, Ringersheim b. Mülhausen i. E. [O. M.]
- Treadwell, Prof. Dr. F. P., Polytechnikum, Zürich-Oberstrass. [O. M.]
- Trimble, Prof. Henry, College of Pharmacy, 145 North, 10<sup>th</sup> Street, Philadelphia, Pa. [O. M.]
- Tröger, Dr. Julius, Polytechnikum, Braunschweig. [O. M.]
- Trommsdorff, Dr. H., Heidelberg. [O. M.]
- Tschelzoff, Prof. Iwan, Techn.-wissensch. Laborat. d. K. Marine-Ministeriums, St. Petersburg. [O. M.]
- Tschermak, Prof. Dr. G., Hofrath, Mineralog. Inst. d. Univ., Wien. [O. M.]
- Tschirch, Prof. Dr. A., Pharm. Univers.-Labor., Bern. [O. M.]
- Tubbe, Dr. Carl, Obergraben 331/32, Augsburg. [O. M.]
- Tummeley, Dr. Eduard, Zuckerfabrik, Pyritz. [O. M.]
- Turner, Charles, Passaic Print Works, Passaic, U. S. A. [O. M.]
- Turner, Dr. W., Düsseldorf-Derendorf. [O. M.]
- Turpin, Dr. G. S., Technical School, Huddersfield, Engl. [O. M.]
- Tust, Dr. Karl, Uhlandstr. 8, Charlottenburg. [O. M.]
- Tust, Paul, Chemiker, Spichernstr. 18, Elberfeld. [O. M.]
- Tuthill, J. B. T., Care Gas Co., Salem, Oregon, U. S. A. [A. M.]
- Tutton, Alfred E., 17 Bardwell Rd., Oxford. [O. M.]
- Tymieniecki, K. von, Schlüterstr. 6 I, Charlottenburg. [A. M.]
- Typke, Paul Geo. W., Ravenhurst, New Malden, Surrey. [O. M.]
- Tyrer, Thomas, Stratford, London E. [A. M.]
- Udránsky, Prof. Dr. Lad. v., Director d. physiol. Inst. d. Universität, Klausenburg, Ungarn. [O. M.]
- Uebel, Max, Polytechnikum, München. [O. M.]
- Uexküll, Baron Alfred, Fabrik Wolfschmidt, Riga. [O. M.]
- Uhlemann, Dr. E., la Plaine bei Genf. [O. M.]
- Uhlfelder, Emil, Arcisstr. 1, München. [O. M.]

- Uhlmann, Dr. Karl, Chem. Fabrik v. Heyden, Radebeul b. Dresden.  
[O.M.]
- Uhlmann, Dr. P. W., Gartenstr. 24, Ludwigshafen. [O.M.]
- Ullmann, Dr. Carl, Unterlinden 45, Frankfurt a.M. [O.M.]
- Ullmann, F., Chemisches Institut, Genf. [O.M.]
- Ullmann, H. M., Johns Hopkins Univers., Baltimore, Md. [O.M.]
- Ullrich, Dr. Ed., Farbwerke, Höchst a.M. [O.M.]
- Ulrich, Gustav, Chemiker, Rathhausstr. 33, Biebrich. [O.M.]
- Ulzer, Prof. Ferd., Gewerbemuseum, Währingerstr. 59, Wien III. [O.M.]
- Umbgrove, Dr. Herm., Wagenstraat 130, 'sGravenhage, Holland. [O.M.]
- Underwood, George R., 643 Tremontstr., Boston, Mass. [O.M.]
- Unger, Dr. Oscar, Tübingen. [O.M.]
- Upmann, Dr. J., Rheinstr. 26, Wiesbaden. [O.M.]
- Urban, Dr. Carl, Adr.: Mayer & Müller, Markgrafenstr. 51, Berlin W.  
[O.M.]
- Urech, Dr. F., Schnarrenbergstr. 7, Tübingen. [O.M.]
- Vahlen, Dr. E., Physiol.-chem. Inst. d. Univ., Strassburg i. E. [O.M.]
- Valente, Prof. Dr. L., Universität, Sassari, Sardegna. [O.M.]
- Valentiner, Dr. Friedr., Chem. Fabrik, Leipzig-Plagwitz. [O.M.]
- Vanino, Dr. Ludwig, Augustenstr. 30, München. [O.M.]
- Vaubel, Dr. Wilh., Gernsheim. [O.M.]
- Vaughan, Prof. Victor C., Univers., Ann Arbor, Mich. [O.M.]
- Velde, Dr. Alb. van de, Univers.-Labor., Gent. [O.M.]
- Venable, Prof. Dr. F. P., University, Chapel Hill, N. C., [O.M.]
- Verneuil, Dr. A., 25 rue Humboldt, Paris. [O.M.]
- Verwer, Dr. H., Rhein. Chamottewerke, Ottweiler, Bez. Trier. [O.M.]
- Verwey, Dr. A., Gaisbergstr. 26, Wiesbaden. [O.M.]
- Vesterberg, Dr. Albert, Univers.-Labor., Upsala. [O.M.]
- Viefhaus, A., Chemiker, Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld. [O.M.]
- Vierthaler, Prof. Dr. Aug., Triest. [O.M.]
- Villavecchia, Dr. Vittorio, Vicedirettore del Labor. chim. centr.,  
Piazza Mastai, Rom. [O.M.]
- Villiger, Dr. Vict., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Virchow, Dr. C., Steglitzerstr. 20, Berlin W. [O.M.]
- Vischer, S., Wöhlerstr. 2, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]
- Viesser, Dr. L. E. O. de, Stearinkerzenfabrik Apollo, Schiedam. [O.M.]
- Vitali, Prof. Dr. Dioscoride, Universität, Bologna. [O.M.]
- Völker, Dr. O., chem. Unters.-Anst., Kolin, Elbe. [O.M.]
- Vogel, Prof. Dr. H. W., Kurfürstenstr. 124<sup>a</sup>, Berlin W. [O.M.]
- Vogt, G., Chemiker, Manuf. Nationale, Sèvres, Seine et Oise. [O.M.]
- Voigt, Oscar, Neuwerk b. Ölze. [O.M.]
- Voigt, Dr. Rich., Dufourstr. 15, Leipzig. [O.M.]
- Voigtländer-Tetzner, Walther, Theaterpromenade 12, Braun-  
schweig. [A.M.]

- Voit, Prof. Dr. C. von, Ober-Medic.-Rath, München. [O.M.]  
 Voit, Prof. Dr. Erwin, Physiol. Institut, München. [O.M.]  
 Volhard, Prof. Dr. J., Universität, Halle a. S. [O.M.]  
 Volkmann, Dr. Paul, Farbenfabriken, Elberfeld. [O.M.]  
 Volney, Dr. C. W., New York. [O.M.]  
 Volpert, Director Dr., Töllnerpforte 5, Dortmund. [O.M.]  
 Volz, Dr. Otto, Hagelsbergerstr. 12 II, Berlin SW. [O.M.]  
 Vongerichten, Dr. E., Schwarzwaldstr. 7, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Vorlaender, Dr. Daniel, Blumenthalstr. 10, Halle a. S. [O.M.]  
 Vortmann, Dr. Georg, Schaumburggasse 16, Wien IV. [O.M.]  
 Vos, Francois de, Chem. Institut, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Gerberstr. 15, Altona. [O.M.]  
 Vossen, Leo, Fabrikbesitzer, Aachen. [O.M.]  
 Voswinkel, Dr. A., Kurfürstenstr. 154, Berlin W. [O.M.]  
 Voswinkel, Dr. Hugo, Courbièrestr. 9b, Berlin W. [A.M.]  
 Vriens, Dr. J. C., Bergen-Dalscheweg 45, Nymwegen. [O.M.]  
 Wachter, Dr. Vincenz, Kgl. Realschule, Nördlingen. [O.M.]  
 Wacker, Dr. Leonhard, Amalienstr. 92 I, München. [O.M.]  
 Wagner, Prof. Georg, Universität, Warschau. [O.M.]  
 Wagner, Hans, Aroisstr. 1, München. [O.M.]  
 Wagner, Dr. Julius, Zeitzerstr. 27, Leipzig. [O.M.]  
 Wahl, André, Clayton aniline Co., Ltd., Clayton, Manchester. [A.M.]  
 Wahl, Dr. J., Mainzer Landstr. 1, Höchst a. M. [O.M.]  
 Wahrendorf, Dr. Adolf, Rumannstr. 10, Hannover. [O.M.]  
 Waldbott, Dr. Siegm., Lloyd Brothers, Court u. Plum Streets, Cincinnati, Ohio, U. S. A. [O.M.]  
 Walden, Prof. Dr. P., Ass. a. chem. Lab. d. Polytechn., Institut, Riga. [O.M.]  
 Walder, Dr. Hans, Unterstrass-Zürich. [O.M.]  
 Waldmann, Dr. A., Heugasse 4, Wien IV. [O.M.]  
 Waldstein, Dr. M. E., 44 Trinity Place, New York. [O.M.]  
 Walker, Henry V., Ph. B., 38 Clinton St., Brooklyn, N. Y. [A.M.]  
 Walker, Dr. James, University College, Dundee, Schottl. [O.M.]  
 Walker, J. Fredr., Sidney College, Cambridge, Engl. [L.M.]  
 Walker, J. Wallace, Chemical Laboratory, University College London, Gower Street, W. C. [O.M.]  
 Walker, M. S., Johns Hopkins Univers., Baltimore. [O.M.]  
 Wallach, Prof. Dr. Otto, chem. Institut, Göttingen. [O.M.]  
 Waller, Prof. Dr. Elwyn, Ph. D., 440 First Avenue, New York, U. S. A. [L.M.]  
 Wallerstein, Max, Pharmac. Institut, München. [O.M.]  
 Walter, Dr. Georg, Pfullendorf in Baden. [O.M.]  
 Walter, Johann, Chemiker, Adr.: J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Walther, Reinhold, Werderstr. 12, Dresden. [O.M.]

- Wander, Dr. G., Stadtbach, Bern. [O.M.]  
 Ward, Delancy W., Columbia College, City, New York. [O.M.]  
 Warden, Prof. Dr. C. J. H., Medical College, Calcutta. [O.M.]  
 Warder, Prof. R. B., Howard Univ., Washington, D. C. [O.M.]  
 Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheker, Schleswig. [O.M.]  
 Wartanian, Dr. Wartan, Achabzich, Caucasus. [O.M.]  
 Wartha, Prof. Dr. Vinc., Josefs-Polytechnikum, Budapest. [O.M.]  
 Watson, A. F., York place, Edinburg. [O.M.]  
 Weber, Carl, Kadettenlinie 11, St. Petersburg. [O.M.]  
 Weber, C. O., Crumpsall, Manchester. [O.M.]  
 Weber, Dr. Everhard, c. o. The Procter & Gamble Co., Ivorydale,  
 Cinn., Ohio. [O.M.]  
 Weber, Ludwig, Zubernring 7, Strassburg i. E. [A.M.]  
 Weddige, Prof. Dr. A., Simsonstr. 8 II, Leipzig. [O.M.]  
 Wedekind, Dr. Edgar, Ingenieurstr. 1 II, Riga. [O.M.]  
 Weed, Henry T., 298 Herkimer Str., Brooklyn, N.-Y. [O.M.]  
 Weems, J. B., Agricultural College, Ames, Iowa, U. S. A. [O.M.]  
 Wegscheider, Dr. Rud., Wasagasse 9, Wien IX. [O.M.]  
 Weigand, Dr. B., Oberlehrer, Schiessrain 7, Strassburg i. E. [O.M.]  
 Weigelt, Prof. Dr. C., Motzstr. 23, Berlin W. [O.M.]  
 Weigert, Fritz, Kieganstr. 2, Berlin W. [A.M.]  
 Weil, Dr. Albert, in Firma Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. [O.M.]  
 Weil, Dr. Hugo, Sperrstr. 2, Basel. [O.M.]  
 Weiland, Director Dr. W., Loebau i. S. [O.M.]  
 Weilandt, Heinrich, Plöckstr. 88, Heidelberg. [A.M.]  
 Weiler, Dr. Julius, Ehrenfeld. [O.M.]  
 Weiler, Max, Gaisbergstr. 27, Heidelberg. [O.M.]  
 Wein, Dr. Ernst, Barerstr. 55 I, München. [O.M.]  
 Weinberg, Dr. Arthur, Palmengartenstr. 2, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Weinland, Dr. Rudolph, Euhuberstr. 4 I, München. [O.M.]  
 Weinlig, Dr. Karl, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule, Karlsruhe. [A.M.]  
 Weinmann, Joh., Chemiker, Adr. J. R. Geigy & Co., Basel. [O.M.]  
 Weinschenk, Dr. Paul, Löwenapotheke, Homberg, Bez. Cassel. [O.M.]  
 Weintraud, Privatdozent, Dr. W., Maxstr. 13, Breslau. [A.M.]  
 Weise, Dr. W., Actienges. f. Anilinfabrikation, Berlin. [O.M.]  
 Weiss, Georg H., Kantstr. 142, Charlottenburg. [O.M.]  
 Weiss, Dr. Gustav, 154 Heywood Road, Castleton near Manchester,  
 England. [O.M.]  
 Weiss, Dr. H., Apotheker, Ludwigshafen a. Rh. [O.M.]  
 Weiss, J., Director, Heidenheim. [O.M.]  
 Weisse, D. Carl, Schellingstr. 47 I, München. [A.M.]  
 Weissgerber, Dr. Rudolf, Theerproductenfabrik, Erkner. [O.M.]  
 Weller, Dir. Dr. Alb., Sachsenhausen, Frankfurt a. M. [O.M.]  
 Wellington, Dr. Ch., Amherst, Mass. [O.M.]

- Wells, Prof. Horace L., Scientific School, New Haven, Connect. [O.M.]  
 Welsch, Ignaz, Chem. Labor., Techn. Hochschule, München. [A.M.]  
 Welsh, William, Holt Town, Manchester, Engl. [O.M.]  
 Weltner, Dr. Albert, Winkel, Rheingau. [O.M.]  
 Wendriner, M., Bobrek bei Benthon, Ob.-Schles. [O.M.]  
 Wentzel, Dr. Ernst, Plantage 1, Spandau. [O.M.]  
 Wentzel, Ernst, Kuhstr. 42, Leipzig. [O.M.]  
 Wenzel, Dr. Franz, Znaim No. 2775. [O.M.]  
 Wenzing, Dr. Max, Lackfabrik, Gaaden bei Wien. [O.M.]  
 Werner, Prof. Dr. Alfred, Univers.-Labor., Zürich. [O.M.]  
 Werner, David, T., Heinholzweg 36, Göttingen. [A.M.]  
 Werner, Prof. Eugène W., Univers.-Labor., Tomsk. [O.M.]  
 Werner, Dr. Paul, Dornacherstr. 42, Mülhausen i. Els. [O.M.]  
 Wertheimer, Prof. Julius, Merchant Venturers Technical College,  
 Bristol. [O.M.]  
 Wesenberg, Joh., Liebigstr. 18, Leipzig. [O.M.]  
 Weyl, Dr. C., Chem. Fabrik, Lindenhof bei Mannheim. [O.M.]  
 Weyl, Dr. Theodor, Lützowstr. 105 I, Berlin W. [L.M.]  
 Wheeler, Dr. H. L., 1812. Prairie Ave., Chicago. [O.M.]  
 Wheeler, P. M., 50 Weld Hall, Cambridge, Mass. [A.M.]  
 White, George R., Exeter, N. H., U. S. A. [O.M.]  
 White, Dr. J., Cornell-University, Ithaca, N. Y. [O.M.]  
 Whittelsey, Dr. Theodor, Pacific University, Forest Grove, Oregon.  
 [O.M.]  
 Wibel, Prof. Dr. Ferd., Maximilianstr. 8, Freiburg i. B. [O.M.]  
 Wichelhaus, Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. H., In den Zelten 19, Berlin  
 NW. [O.M.]  
 Widman, Prof. Dr. O., Universität, Upsala. [O.M.]  
 Widmann, Dr. Eduard, Lindenstr. 33, Pasing b. München. [O.M.]  
 Wiede, Fritz, Rosenthal, Reuss. [O.M.]  
 Wiederhold, Dr. C., Hanau. [O.M.]  
 Wiegand, E., Farbwerke, Koschewniki, Moskau. [O.M.]  
 Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV. [O.M.]  
 Wiglow, Dr. Hermann, Wittenberge, R.-B. Potsdam. [A.M.]  
 Wild, Eug., Chemieschule, Mülhausen i. E. [L.M.]  
 Wild, Dr. Wilhelm, Hebelstr. 19 III, Karlsruhe. [A.M.]  
 Wilde, Prof. P. de, 345 Avenue Louvre, Brüssel. [O.M.]  
 Wiley, Prof. Dr. H. W., Dep. of Agric., Washington, D. C. [O.M.]  
 Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz-Leipzig. [O.M.]  
 Wilhelmy, F., Fabrikbesitzer, Görlitz. [O.M.]  
 Will, Prof. Dr. Wilh., Kronprinzen-Ufer 30, Berlin NW. [O.M.]  
 Willgerodt, Prof. Dr. C., Thalstr. 16, Freiburg i. Br. [O.M.]  
 Williams, W. Carleton, Firth College, Sheffield, Engl. [L.M.]  
 Williamson, Prof. Dr. A. M., High Pitfold, Haslemere. [E.M.]

- Williamson, Dr. Sidney, Central Technical College, South Kensington, London SW. [O.M.]
- Willm, Prof. Dr. Ed., 1 Rue des Fleurs, Lille. [O.M.]
- Willstätter, Dr. Rich., Arcisstr. 1, München. [O.M.]
- Windisch, Dr. W., Invalidenstr. 29, Berlin N. [O.M.]
- Winkler, Dr. Clemens, Geh. Bergrath, Prof. an der Bergakademie, Brennhaugasse 5, Freiberg i. S. [O.M.]
- Wissinger, Camille, Ing., 64 rue Hôtel de Monnaies, Brüssel. [O.M.]
- Winther, Dr. A., Wilhelmstr., Giessen. [L.M.]
- Wirkner, Dr. C. G. von, Friesenstr. 8, Aachen. [O.M.]
- Wirth, Dr. Ernst, Langendreer. [O.M.]
- Wirtz, Dr. Quirin, Clemensstr. 1, Bonn. [O.M.]
- Wischin, Dr. G., Peterhofer Chaussee 5 V, St. Petersburg. [O.M.]
- Wiskirchen, Dr. Paul, Zuckerfabrik Güstrow, Mecklenburg. [O.M.]
- Wislicenus, Prof. Dr. Hans, kgl. sächs. Forstakademie, Tharandt. [O.M.]
- Wislicenus, Geh. Rath, Prof. Dr. J., Liebigstr. 18, Leipzig. [O.M.]
- Wislicenus, Prof. Dr. Wilh., Sanderglaeisstr. 18<sup>1/2</sup>, Würzburg. [O.M.]
- Witt, Prof. Dr. Otto N., Siegmundshof 21, Berlin NW. [O.M.]
- Witte, Dr. Friedr. Carl, Rostock i. M. [O.M.]
- Wittenstein, Dr. Ed. G., Alleestr. 18, Barmen. [O.M.]
- Witthaus, Prof. Dr. R. A., 308 West 77<sup>th</sup> Street, New York, City. [O.M.]
- Wittmack, Dr. Charles A., 632 Sixth Ave, New York. [O.M.]
- Wlengel, Severin, Trondhjem, Norwegen. [O.M.]
- Woelbling, Hans, Köpenickerstr. 184 I, Berlin SO. [A.M.]
- Woerner, Dr. E., Hannoverschestr. 12, Berlin NW. [O.M.]
- Wohl, Dr. Alfred, Joachimsthalerstr. 5, Charlottenburg. [O.M.]
- Wohlwill, Dr. Emil, Johns Allee 14, Hamburg. [O.M.]
- Wolf, Dr. Alfred, Holland Bank, Church near Accrington, Lancashire. [O.M.]
- Wolf, Dr. F., Technologisches Gewerbemuseum, Wien IX. [A.M.]
- Wolf, Otto, Leimenstr. 17, Basel. [O.M.]
- Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware, U. S. A. [O.M.]
- Wolff, Adolf, Chem. Labor., Strassburg i. E. [O.M.]
- Wolf, Fritz, Arcisstr. 1, München, [O.M.]
- Wolff, Dr. Heinr., Winterfeldstr. 30a, Berlin W. [O.M.]
- Wolff, Dr. Jos., i. Firma: Lenbach & Schleicher, Biebrich a. Rh. [O.M.]
- Wolff, Prof. Dr. L., chem. Labor., Jena. [O.M.]
- Wolff, Dr. Paul, Cattunfabrik, Nieder-Schönweide. [O.M.]
- Wolff, Dr. Walther, Simonstr. 112, Elberfeld. [O.M.]
- Wolff, Dr. Willy, Hochstr. 5, Nürnberg. [O.M.]
- Wolffenstein, Dr. R., Von der Heydtstr. 16, Berlin W. [O.M.]
- Wolffhügel, Prof. Dr. Gust., Weberstr. 20, Göttingen. [O.M.]

- Wolkoff, Dr. Alexey, chem. Univers.-Labor., St. Petersburg. [O.M.]
- Woltering, Dr. P., Apotheker, Herzogenbusch, Niederl. [O.M.]
- Woodman, Durand, 80 Beaver Street, New York. [O.M.]
- Woringer, Dr. L., Minen I, Buchweiler. [O.M.]
- Wormser, Dr. Sally, Langestr. 2b I, München. [O.M.]
- Wróblewski, Dr. Aug., Collegium chemicum, Krakau. [O.M.]
- Wülfing, A., Anilinölfabrik, Elberfeld. [O.M.]
- Wülfing, Dr. E. A., Neckarhalde 56, Tübingen. [O.M.]
- Würtz, Carl, Waldhof b. Mannheim. [A.M.]
- Wulff, Ernst, Landwirtschaftl. Versuchsstation, Möckern b. Leipzig.  
[O.M.]
- Wunder, Justin, 31 Wöhrderhauptstr., Nürnberg. [O.M.]
- Wunderlich, Dr. Aemilius, Reichsstr., Oberlössnitz b. Dresden. [O.M.]
- Wundt, Dr. E., Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Wurster, Dr. C., Hindersinstr. 1, Berlin NW. [O.M.]
- Wuyts, Dr. Henry, Rue verte 164, Schaerbeck bei Brüssel. [A.M.]
- Wynne, Dr. Wm. P., 35 Parsons Green, Fulham, London S. W.  
[O.M.]
- Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann. [O.M.]
- Young, George, Firth College, Sheffield (Engl.). [L.M.]
- Young, Prof. Dr. Sydney, 10 Windsor Terrace, Clifton, Bristol. [L.M.]
- Zacharias, Dr. Emil, Griesheim bei Frankfurt a. M. [O.M.]
- Zärtling, Dr. R., Farbenfabriken, Barmen-Rittershausen. [O.M.]
- Zaleski, Prof. Dr. St. Szcz. von, Technolog. Institut, St. Petersburg.  
[L.M.]
- Zarniko, Dr. H., Bittergutsbesitzer, Tollmingkehmen. [O.M.]
- Zeschukowsky, S. N., Chem. Univers.-Labor., Moskau. [O.M.]
- Zebel, Gustav, i. F.: J. D. Bieber, Chemische Fabrik, Hofweg 98,  
Hamburg-Uhlenhorst. [O.M.]
- Zedel, Dr. Wilhelm, Farbwerke, Höchst a. M. [O.M.]
- Zehenter, Josef, Ober-Realschule, Innsbruck. [O.M.]
- Zehner, Dr. E. R., la Plaine bei Genf. [O.M.]
- Zelinsky, Dr. N., chem. Univers.-Laborat., Moskau. [O.M.]
- Zengelis, Dr. C., p. Adr.: Hrn. Buchhändler Liebich, Kurprinzenstr. 6,  
Leipzig. [O.M.]
- Zettel, Dr. Theodor, p. Adr.: Meyer & Müller, Markgrafenstr. 51,  
Berlin W. [O.M.]
- Zetter, Albert, Hugueninstr. 1, Mülhausen i. E. [O.M.]
- Zeynek, Dr. Rich. Ritter von, Allg. Krankenhaus, Alserstr., Wien.  
[O.M.]
- Zickendraht, Dr. Ernst, Butirki, Haus Siegle, Moskau. [O.M.]
- Ziegele, Dr. Eberhard, Parkstr. 13, Halle a. S. [O.M.]
- Ziegler, Dr. Henri, Näglistr. 8, Zürich V. [O.M.]
- Ziegler, Dr. J., Bleicherstr. 5, Hamburg-Uhlenhorst. [O.M.]

- Zimmer, C., Neuenheim b. Heidelberg, Haus Windeck. [O.M.]  
 Zimmermann, F. A., 1/2 Cross Lane, St. Mary at Hill, London S. E. [L. M.]  
 Zimmermann, Dr. Robert, i. F.: Grandican, Zimmermann & Co.,  
 Brugg, Aargau i. d. Schweiz. [O. M.]  
 Zinberg, Dr. S., Landwirtschaftl. Versuchsstation, Provinz Posen.  
 [A. M.]  
 Zinke, Prof. Dr. Th., Marburg i. H. [O. M.]  
 Zinkeisen, Dr. Ed., Schwarze Str. 29, Hamburg, Hamm. [O. M.]  
 Zinsser, Dr. F. G., 197. Williamstr., New-York. [O. M.]  
 Zmerzlikar, Director, Franz, Schwientochlowitz. [O. M.]  
 Znatowicz, Inspect. Bronislaus v., Chwielna 47, Warschau. [O. M.]  
 Zachokke, H., Adr.: Schetty Söhne, Basel. [O. M.]  
 Zucco, Prof. Dr. F. M., Universität, Genua. [O. M.]  
 Zübelen, Dr. J., Adr.: J. R. Geigy & Co., Basel. [O. M.]  
 Zulkowsky, Prof. Dr. Karl, Hussgasse 5 I, Prag. [O. M.]  
 Zundel, Charles, p. Adr.: Chem. Fabrik von E. Zundel, Moskau. [O. M.]  
 Zuntz, Prof. Dr. N., Lessingstr. 55, Berlin NW. [O. M.]  
 Zuschlag, Dr. Georg, p. Adr.: Dr. G. N. Vis, Colombistr. 12, Frei-  
 burg i. B. [O. M.]  
 Zwanziger, Dr. Georg, Elisenstr. 2, Aschaffenburg. [O. M.]  
 Zwehl, Dr. G. v., B. Anilin- u. Sodaf., Ludwigshafen a. Rh. [O. M.]

**Zusammenstellung.**

Der Gesellschaft gehören an:

A. Ehren-Mitglieder . . . . .	15
B. Lebenslängliche Mitglieder . . . . .	97
C. Ordentliche Mitglieder . . . . .	2598
D. Ausserordentliche Mitglieder . . . . .	252

Summa 2957

