Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1898

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1898)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1898.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

EINUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1898)

BAND I.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1898.

Sitzung vom 10. Januar 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Der Vorsitzende heisst die versammelten Mitglieder in der ersten Sitzung nach dem Jahreswechsel mit dem Wunsche herzlich willkommen, dass das neue Jahr den Arbeiten der Gesellschaft gedeihlichen Fortgang bringen möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der stellvertretende Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 5. Januar 1898.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Sandelin, S. S., } Helsingfors;
Mattsson, G., }
Streng, Dr. F., Greppin;
Sheldon, N. L., Heidelberg;
Dreverhoff, P., }
Bauer, P., }
Gutbier, A., }
Engelen, M., }
Klitzsch, P., } Erlangen;
Müller, F., }
Heinrichs, C., }
Koerger, W., }
Berkhemer, R., }
Eckhard, Dr. F., Mannheim;
Wolmann, L., Tübingen;
Bernhard, Dr. E., Riga;
Diels, O., } Berlin;
Sielaph, H., }
Bonati, Dr. A., Erlangen;
Rohde, Dr. A., Giessen;
Lwoff, Dr. A., Lyon;
Seidel, J., Dresden.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Woge, Dr. Paul, Papierfabrik Gräningen, Reg.-Bez. Magdeburg (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);

Wysmann, Prof. Dr. H. P., Universität Leiden (durch A. Franchimont und M. Greshoff);

Oberländer, Otto,
Schwabacher, Fritz, } Universitäts-Laborat., Heidelberg (durch H. Goldschmidt und L. Gattermann);

Strauss, Fritz, Arcisstr. 1, München (durch J. Thiele und W. Koenigs);

Wöhler, Dr. Lothar,
Bertsch, Ernst, } Chem. Laboratorium, Karlsruhe (durch C. Engler und R. Scholl);

Neubauer, Dr. Otto, Chem. Fabrik Winkel (Rheingau) (durch F. Herrmann und A. Weltner);

Moyer, Clinton, Analytical Chemist, North Wales (Pa., U.S.A.) (durch A. Hamburger und F. A. Genth);

Pincussohn, Dr. L., Schleswiger Ufer 3, Berlin N.W. (durch P. Jacobson und E. List);

Rosauer, Otto, IX Wasagasse 4,
Weisweiller, Gust., III Salesianergasse 3,
Schneider, Max, VII Hermannsgasse 38, } Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);

Montagne, P. J., Soeterwoudsche Singel 69,
van Dorp, G. C. A., Nieuwe Ryn 66a,
Meerburg, P. A., Breestraat 169, } Leiden (durch J. M. van Bemmelen und E. A. Klobbie);

Roettgen, Dr. Alexander, Wilhelminenplatz 14, Darmstadt (durch W. Flimm und A. Ehrenberg);

Brucker, Carl, i. F. Fritzsche Brothers, 34 Barclay Street, New York (durch J. Bertram und Ed. Gildemeister);

Roth, Ernst, Apotheker, Schillingsheim bei Strassburg i/E.,
Salomon, Harry, Züricherstr. 23 II,
Lepère, E., Wilhelmergasse 15 II,
Ditthorn, Fritz,
Gottsche, Oscar, } Sonnengasse 6, } Strassburg i/E. } (durch E. Erlenmeyer jun. und W. Kohl);

Russ, Rudolf, Erwinstr. 1, Freiburg i/Br. (durch H. Kiliani und W. Autenrieth);

Eisenlohr, Dr. Hermann, Granschütz bei Weissenfels a/S. (durch C. Engler und E. Dieckhoff);

Moses, N., Auguststr. 1 II, Berlin N. (durch S. Gabriel und E. Leupold);

Widera, Richard, Apotheker, Enderstr. 23,
Huth, Franz S., Matthiasplatz 16 } Breslau (durch A. Ladenburg und F. B. Ahrens);

Krafft, E. von, Chemisches Institut, Tübingen (durch C. Bülow und W. Schmitz);

Weil, Dr. Hermann, Assistent, Lange Reihe 8, Greifswald (durch Th. Posner und R. Stelzner);

Biron, Dr. Eugen von, Assistent am Universitäts-Laborat., St. Petersburg (durch D. Konowaloff und A. Wolkoff);

Schottländer, Paul, Göthestr. 87, Charlottenburg (durch B. Kühn und S. Gabriel);

Fleck, Dr. Hermann, Instructor of organic chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Oesterlein, Carl, Kantstr. 6, Charlottenburg (durch O. Piloty und C. Harries);

Gsell, Benjamin, Chemie-Schule, Mülhausen i/E. (durch E. Noelting und E. Wild);

Schönherr, Paul, Schönhauser Allee 63 III, Berlin N. (durch W. Landsberger und R. Stelzner);

Simon, Dr. A., Alleestr. 12, Saarbrücken (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Loeb, Dr. Arthur, Georgenstr. 34—36, Berlin NW. (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Kaiser, Friedrich, Chausséestr. 2e,
Matfus, Israel, Chausséestr. 68,
Berlin N. (durch O. Piloty und C. Harries);

Heinemann, Felix, Mauerstr. 80, Berlin W. (durch W. Traube und C. Harries);

Kayser, Dr. Walter, Kgl. Gewehrfabrik, Spandau (durch W. Will und F. Mylius);

Knapp, Dr. Theophil, Spitalapotheker, Bürgerspital, Basel (durch J. Piccard und Fr. Fichter);

Nuth, Dr. Georges, Avenue Charles 15, Gagny (Seine et Oise) (durch Ch. Gassmann und L. v. Goldberger);

Ephraim, Fritz, Markgrafenstr. 82II, Berlin SW. (durch C. Liebermann und H. Finkenbeiner).

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 5. Januar 1898.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder C. Liebermann, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

2. Der Vorstand cooptirt als einheimischen Vicepräsidenten Hrn. H. Landolt an Stelle des zum Präsidenten erwählten Hrn. C. Liebermann für das Jahr 1898.

3. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner und H. Wichelhaus wiedergewählt.

4. Zum Vorstands-Delegirten für die Angelegenheiten der Redaction der »Berichte« wird Hr. F. Tiemann gewählt.

5. Pro 1898 werden:

für den Gehülfen	der Redaction der »Berichte«	1200 ℳ
» » »	der Geschäftsstelle	1500 »
» » »	des Schatzmeisters	1500 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich praenumerando zu zahlen.

7. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1898 wiederum 300 ℳ zur Verfügung gestellt.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

1. H. Bunte: Ueber die neuere Entwickelung der Flammenbeleuchtung.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 22. November 1897.)

Vor zwanzig Jahren noch beherrschte die Flamme fast das ganze Gebiet der künstlichen Beleuchtung. Seit Prometheus, nach der Sage, den göttlichen Funken vom Himmel entwendet und das leuchtende und wärmende Feuer auf die Erde gebracht, war die Leuchtflamme viele Jahrhunderte hindurch auf allen Culturstufen der Menschheit mehr ein Gegenstand des religiösen Cultus, als ein Beleuchtungsmittel in unserem heutigen Wortsinn. Man verwendete allen Fleiss auf die künstlerische Gestaltung der Lampen, aber man begnügte sich mit dem ärmlichsten Lichtschein. Erst als gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, inmitten gewaltiger Umwälzungen auf politischem, technischem und wirthschaftlichem Gebiete, die wissenschaftliche Chemie auf der richtigen Erkenntniss des Verbrennungsprocesses sich aufgebaut hatte, war die Grundlage geschaffen für einen zielbewussten Fortschritt in der Verbesserung der Flammenbeleuchtung.

Man kann den Zustand der künstlichen Beleuchtung um die Wende des vorigen Jahrhunderts kaum schlagender charakterisiren als durch den Reimspruch Goethe's: »Wüsste nicht, was sie Bessers erfinden könnten, als wenn die Lichter ohne Putzen brennten.« Aber schon war das neue Licht im Anzug, das Flammenlicht ohne Docht, die Gasbeleuchtung. Der geniale Murdoch, der Erfinder des Steinkohlen-Leuchtgases, hatte sich mit dem grossen Reformator der Dampfmaschine, James Watt, zu gemeinsamer Arbeit verbunden, und die beiden grossen Erfindungen, welche den tiefgreifendsten Einfluss auf die Gestaltung unserer äusseren Lebensverhältnisse ausüben sollten, traten mit dem neuen Jahrhundert von derselben Stelle, der Maschinenfabrik von Soho bei Birmingham aus in die Welt. Mit den verbesserten Dampfmaschinen wanderten die ersten Einrichtungen für Gasbeleuchtung zunächst in die Spinnereien und Webereien Englands.

Als um die Mitte der zwanziger Jahre das Leuchtgas in den deutschen Grossstädten seinen Einzug hielt, da wurden die Gasflammen mit einer Helligkeit von 10—15 Kerzen mit Jubel begrüsst, und mehr als ein halbes Jahrhundert lang hat die Flammenbeleuchtung als Gas- und Petroleum-Licht fast ausschliesslich die Herrschaft behauptet. Erst gegen Ende der siebenziger Jahre erwuchs dem Flammenlicht durch

Verbrennung, dem chemischen Licht, ein mächtiger Rivale in dem elektrischen Licht, dem Licht ohne Flamme, ohne Verbrennung und Wärme, und es entspann sich ein Wettkampf zwischen den beiden Beleuchtungsarten, dessen Zeugen wir noch heute sind, in dessen Verlauf die Welt mit einer Fülle von Licht überschüttet wurde, von der frühere Generationen keine Ahnung hatten.

Wenn ich es nun versuche, Ihnen in flüchtigen Strichen ein Bild der neueren Entwickelung der Flammenbeleuchtung in den letzten 20 Jahren zu zeichnen, so darf ich zunächst wohl mit einigen Worten auf die wichtigsten Fortschritte hinweisen, welche in der Herstellung des Leuchtgases in dieser Zeit gemacht worden sind. In erster Linie ist hier die Einführung der Gasfeuerung für die Heizung der Retortenöfen zu nennen, mit der die deutsche Gastechnik bahnbrechend vorangegangen ist und Typen geschaffen hat, die dem Auslande als Vorbilder gedient haben. Dadurch wurde ein weiterer Fortschritt vorbereitet, der mit directer Feuerung kaum möglich gewesen wäre: der Uebergang von den Oefen mit horizontalen Retorten zu solchen mit geneigten Retorten. Durch diese Verbesserung, welche zunächst in Frankreich versucht, dann in England durchgebildet und nun auch in Deutschland erfolgreich eingeführt wurde, soll die Beschickung der Retorten mit Kohle und die Entleerung derselben wesentlich verbessert und die Bedienung der Ofen für die Arbeiter erheblich erleichtert werden. Zahlreiche andere Verbesserungen an fast allen Betriebsapparaten, deren Aufzählung im Einzelnen ich mir versagen muss, haben neben besserer Reinigung des Gases besonders auf die vollständige Gewinnung und Verwerthung der Nebenproducte: Coke, Theer, Ammoniak und Cyan hingewirkt.

Die Erfolge der Gastechnik auf diesem Gebiet und der günstige Preisstand dieser Producte haben in den achtziger Jahren eine der Gasindustrie sehr nahe verwandte Technik besonders in Westfalen und Schlesien in's Leben gerufen, die Cokerei mit Gewinnung der Nebenproducte, die Destillationscokerei, bei welcher die Nebenproducte Coke, Theer und Ammoniak Haupterzeugnisse sind, während das Gas zum Heizen der Cokeöfen verbrannt wird. Bei dieser Verwendung des Gases werden die leuchtenden Bestandtheile desselben zerstört, und es lag nahe, vor der Verbrennung den Hauptträger der Leuchtkraft, das werthvolle Benzol, durch Waschen der Gase mit Oel auszuscheiden und besonders zu verwerthen. Da bei der üblichen Destillation der Steinkohle etwa 10-mal mehr Benzol aus dem Gas als aus dem früher ausschliesslich auf Benzol verarbeiteten Theer erhalten werden kann, so wurden aus den Cokeofengasen so grosse Mengen von Benzol gewonnen, dass trotz des steigenden Verbrauches der Theerfarbenfabriken der Benzolmarkt überschwemmt, und der Preis bis auf 25 M. pro 100 kg herabgedrückt wurde. Es drängte sich nun der Gedanke

auf, diese reichlich fliessende billige Quelle von Benzol, dem wichtigsten Lichtgeber der Gasflamme, für die Aufbesserung des Steinkohlengases an Stelle der seltenen und theueren Zusatzkohlen, Cannel und Boghead, zu verwenden, um den gesteigerten Ansprüchen an die Leuchtkraft des Gases zu genügen. Es entstand so die Carburation oder Benzolirung des Leuchtgases, die wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit in deutschen Gasanstalten rasch Aufnahme fand. Durch diese theilweise Synthese des Leuchtgases wurde die Gaserzeugung bis zu einem gewissen Grade unabhängig von der Verwendung bestimmter und deshalb theuerer Steinkohlensorten, sodass bei niedrigen Benzolpreisen und hoher Leuchtkraft des Gases auch ein erheblicher ökonomischer Vortheil erreicht wird.

Anders als in Deutschland hat sich die Gaserzeugung in Amerika während der letzten Jahrzehnte entwickelt. Dort lieferte die Verarbeitung ungeheuerer Mengen von Erdöl auf Brennpetroleum jährlich immer steigende Massen leichter Oele und schwersiedender Rückstände, welche nicht direct zur Beleuchtung gebraucht, wohl aber mit Vortheil zur Herstellung von Leuchtgas verwendet werden können. Durch Vermischung der Dämpfe dieser Oele und deren Zersetzungsproducte mit nichtleuchtendem Wassergas wird in der Mehrzahl der amerikanischen Städte sehr leuchtkräftiges »carburirtes Wassergas« erzeugt. Diese Methode der Wassergasdarstellung hat in jüngster Zeit auch in der alten Welt, wo Rohpetroleum oder Petroleumöle billig zu haben sind, wie in England, Belgien, Holland und Dänemark, Eingang gefunden und dem alten Steinkohlengas mit Erfolg Concurrenz gemacht.

In Deutschland ist diese Synthese des Leuchtgases durch den bestehenden hohen Zoll auf Rohpetroleum und die geringe Erzeugung oder den hohen Preis unserer einheimischen Oele für die nächste Zeit ausgeschlossen.

Bevor ich mich von dem Leuchtgas zur Besprechung der Leuchtflammen wende, möchte ich Ihre Aufmerksamkeit auf eine Sammlung lenken, durch welche die Geschichte der Flammenbeleuchtung früherer Perioden illustrirt werden soll. Diese Gegenstände sind einer grösseren Sammlung entnommen, welche der Deutsche Verein von Gas- und Wasser-Fachmännern gelegentlich der Gewerbeausstellung in Berlin 1896 zusammengebracht und zeitweise für öffentliche Schaustellung der »Urania« übergeben hat. Wir verdanken in erster Linie dem Eifer der HHrn. Müller (Charlottenburg), Nolte (Berlin) und v. Oechelhäuser (Dessau) die interessanten Stücke.

Schon eine flüchtige Betrachtung der ausgestellten Brenner genügt, um den Abstand von sonst und jetzt zu erkennen.

Nachdem Davy im Jahre 1819 die Theorie der Leuchtflammen entwickelt und die im Wesentlichen noch heute gültigen Grundsätze festgestellt hatte, verging mehr als ein halbes Jahrhundert, bis die

Flammenbeleuchtung durch einen neuen Gedanken befruchtet, erweitert und umgestaltet wurde. Die Schnitt- und Rund-Brenner von 10—20 Kerzen Leuchtkraft genügten für die nach unseren heutigen Begriffen mässigen Ansprüche der Zeit an künstliches Licht auf den Strassen, im Hause, in öffentlichen Lokalen und in Schauläden vollkommen, bis gegen Ende der siebenziger Jahre das elektrische Bogenlicht mit Hunderten von Kerzen Helligkeit durch die Differentiallampe von Hefner-Alteneck in die praktische Beleuchtungstechnik eingeführt wurde. Da war es Friedrich Siemens, der das Princip der Regeneration, die Vorwärmung der Verbrennungsluft, das sich in der Heiztechnik so glänzend bewährt hatte, auf die Leuchtflammen anwendete und in den Regenerativ- und Invert-Brennern mächtige Lichtquellen schuf, welche mit den elektrischen Bogenlampen erfolgreich in Wettbewerb treten konnten. Aber kaum hatte die Entwickelung der Flammenbeleuchtung in dieser Richtung begonnen, als Edison mit seinen elektrischen Glühlichtern 1881 auf der Ausstellung in Paris erschien und damit der elektrischen Beleuchtung ein ganz neues Gebiet erschloss, welches bisher vom Gas fast ausschliesslich beherrscht worden war. Zwar konnte das elektrische Glühlicht, dessen Helligkeit die gebräuchlichen Gaslampen nicht übertraf, dem relativ billigen Gaslicht gegenüber als Luxusbeleuchtung gelten, aber das erstere besass neben anderen Bequemlichkeiten den grossen Vorzug, dass man durch Vermehrung der Lampen die Lichtmenge in geschlossenen Räumen fast in's Unbegrenzte steigern kann, ohne durch Wärme belästigt zu sein, während die heissen Verbrennungsproducte der Gasflamme der weiteren Steigerung der Helligkeit sehr bald eine Grenze setzen. Die grosse Heizkraft des Gases, welche im Bunsenbrenner so vorzüglich ausgenutzt werden kann und dem Gas, als reinlichem, bequemem Heizstoff, ein weites Absatzgebiet erschlossen hatte, wurde unter solchen Umständen für die Beleuchtung zu einem schweren Nachtheil, und es fehlte nicht an Stimmen, welche dem Gas jede weitere Berechtigung als Beleuchtungsmittel absprechen und dasselbe ganz auf das Gebiet der Heizung verweisen wollten. Aber gerade die intensive Heizkraft des Gases im Bunsenbrenner sollte der Ausgangspunkt für die weitere Entwickelung der Flammenbeleuchtung werden.

Um die Jahreswende 1885/86 durchlief die Tagespresse die Meldung, dass Hr. Dr. Auer von Welsbach in Wien eine Entdeckung gemacht, welche eine vollständige Umwälzung auf dem Gebiete der Gasindustrie und einen mächtigen Fortschritt des Beleuchtungswesens überhaupt bedeute. Man erfuhr, dass es sich um eine sogenannte Glühlampe oder einen Incandescenzbrenner handele, bei welchem durch eine Bunsenflamme ein kegelförmiges Aschenskelett aus sogenannten Edelerden: Cer, Lanthan, Didym, Thor, Zirkon etc. zur heftigsten

Weissgluth erhitzt und dadurch ein intensives Licht erzeugt werde. Bei der Seltenheit der genannten Erden, welche bisher nur als werthvolle Raritäten in wenigen Sammlungen chemischer Laboratorien gezeigt und mit Gold aufgewogen wurden, erhoben sich berechtigte Zweifel, ob es möglich sei, diese kostbaren Stoffe in so grosser Menge zu beschaffen, um ein erhebliches Beleuchtungsgebiet damit zu versorgen. In der That stiess im Anfang die Einführung des Auerlichtes auf Schwierigkeiten, da der Preis der Glühkörper hoch und deren Leistung und Dauerhaftigkeit, z. Th. wegen der Verwendung weniger geeigneter Stoffe, relativ gering war. Erst im Beginn unseres Jahrzehntes trat die Gas-Glühlichtbeleuchtung in neuem Glanz hervor, eroberte sich im Sturmlauf erst die Hauptstädte Wien und Berlin, um sich von da aus in wenigen Jahren mit Riesenschritten über die ganze civilisirte Welt zu verbreiten. Es hatte sich gezeigt, dass das Genie im Bunde mit zäher Beharrlichkeit selbst anscheinend unübersteigliche Schwierigkeiten überwindet und mit dem Rüstzeug wissenschaftlicher Forschung, wie mit einer Wünschelruthe, der Erde ihre verborgensten Schätze zu entlocken vermag. Denn die seltenen nordischen Mineralien: Cerit, Thorit, Monazit, aus denen man seither die Edelerden nur in kleinen Mengen gewinnen konnte, wurden von den Prospectors der Auergesellschaften auf den Goldfeldern in Brasilien und Australien, in Nordamerika und am Ural in mächtigen Sandschichten angetroffen, wo die Natur aus den Verwitterungsproducten der Gesteine durch einen natürlichen Schlämmprocess die schweren Monazitsande mit dem Edelmetall gemeinsam abgelagert hat. Schon lange zuvor hatten die Goldwäscher den schweren goldgelben Sand bemerkt, aber als werthlos beiseite gelassen; nun wanderten Tausende von Tonnen dieser Monazit-Sande in die Werkstätten der Chemiker, und es entwickelte sich in kurzer Frist zum Erstaunen der wissenschaftlichen Welt eine Industrie der Edelerden. Die Salze der seltenen Elemente der Cer- und Thor-Gruppe, deren Trennung zu den schwierigsten Aufgaben des analytischen Chemikers gehört, wurden in höchster Reinheit dargestellt und kilogrammweis zu relativ billigem Preis in den Handel gebracht. Der Zweifel an dem Vorhandensein eines genügenden Vorrathes von Edelerden zur Herstellung von Auerstrümpfen war gründlich beseitigt, und Tausende und Abertausende von Glühstrümpfen traten an die Stelle der gewöhnlichen Schnitt- und Argand-Brenner und strahlten bei geringerem Gasverbrauch mit 4 — 5-facher Helligkeit. Zum ersten Mal seit Jahren hatten die Gasanstalten einen wesentlichen Rückgang im Verbrauch an Leuchtgas, die Gasconsumenten eine Verminderung der Gasrechnung bei 4 — 5-facher Lichtmenge zu verzeichnen, da selbst die anspruchsvollste Beleuchtung mit geringerem Gasverbrauch erzielt werden konnte. Das Auerlicht mit 50—70 Kerzen Leuchtkraft bei 100 L Gas-Consum war nächst dem

elektrischen Bogenlicht nicht nur das hellste, sondern auch das billigste Licht geworden.

Der beispiellose Erfolg der Auergesellschaften regte natürlich den Erfindungsgeist mächtig an; aber das unsichere Tasten nach neuen Glühkörpern konnte, ohne tiefere Kenntniss von dem Wesen des neuen Lichtes, nur zu mehr oder minder glücklichen Nachahmungen führen.

Zur Zeit besitzen alle brauchbaren Glühstrümpfe sehr nahe die gleiche Zusammensetzung und bestehen lediglich aus Thoriumoxyd und Ceroxyd, neben geringeren Mengen unwesentlicher Bestandtheile.

Die Frage: welcher Ursache die starke Leuchtkraft der Glühstrümpfe zuzuschreiben sei, war bei dem hastigen Drängen nach praktischem Erfolg fast völlig unbeachtet geblieben. Man begnügte sich damit, den Edelerden ein besonders grosses »Lichtemissionsvermögen« beizulegen, d. h. die Fähigkeit, bei relativ niedriger Temperatur sehr viel Licht auszustrahlen; durch diese Bezeichnung wurde jedoch die Thatsache nur umschrieben, keineswegs aber aufgeklärt, und die verschiedenen Versuche, diese merkwürdige Erscheinung durch den Uebergang der Strumpfbestandtheile in den krystallinischen Zustand (Lewes) oder die besondere Resonanz der Erden für Lichtwellen (Drossbach) zu erklären, konnten nicht befriedigen.

Von Anfang an war bekannt, dass nur bestimmte Mischungen der Edelerden ein besonders starkes Lichtemissionsvermögen zeigen, und Auer brachte diese Besonderheit zum Ausdruck, indem er in seinen Patenten solche Mischungen als »Erdlegirungen« ansprach. Aber auch hierdurch war man dem Wesen des Glühlichtes nicht näher gekommen und auch der Nachweis von sogenannten Contact- oder katalytischen Vorgängen an dem Glühkörper, auf welche Killing[1]) zuerst öffentlich aufmerksam machte, nahm eine besondere Lichtemission für die Erklärung des starken Leuchtens der Glühkörper in Anspruch.

Ob aber in der That die Edelerden oder deren Mischungen (Legirungen) die Fähigkeit besitzen, mehr als andere Körper bei relativ niedrigen Temperaturen zu leuchten, war keineswegs erwiesen. Gelegentlich einer kurzen Mittheilung in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 13. April 1896 habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass nicht ein besonderes Lichtemissionsvermögen der Edelerden oder deren Legirungen, sondern lediglich sehr hohe Temperatur, wie bei unseren gewöhnlichen Leuchtflammen, die Ursache

---

[1]) Journ. für Gasbeleuchtung 1896, S. 697.

der intensiven Lichtwirkung sei. In der That hat sich bei weiterer Untersuchung der Vorgänge diese Anschauung bestätigt, und ich will versuchen, an der Hand einiger charakteristischer Thatsachen Ihnen die Theorie des Gasglühlichtes zu entwickeln.

Zunächst möchte ich mir erlauben, die Entstehung eines sogenannten Glühstrumpfes zu zeigen. Ein feines, sorgfältig gereinigtes Tüllgewebe wird mit einer Lösung von Nitraten der Edelerden getränkt. Der getrocknete Strumpf wird über ein cylindrisches Holz gesteckt und ausgereckt, alsdann an einem eisernen Draht aufgehängt. Erhitzt man mit einer Bunsenflamme den oberen Theil, so verglimmt das Gewebe vollständig, und man erhält ein weisses Aschenskelett, das in der Pressgasflamme geformt und gehärtet wird. (Versuch.)

Wie bemerkt, bestehen alle brauchbaren Glühkörper zur Zeit aus Thoriumxyd und Ceroxyd und enthalten etwa 98—99 pCt. Thor und 1—2 pCt. Cer, neben geringen Mengen unwesentlicher Bestandtheile; man verwendet also zur Imprägnirung des Gewebes ein Gemisch von Thornitrat und Cernitrat, welches nach dem Veraschen die Oxyde in dem angegebenen Verhältniss zurücklässt.

Man sollte nun meinen, dass ein Strumpf aus ganz reinem Thor besonders stark leuchte. Das ist jedoch, wie der Versuch zeigt, nicht der Fall; man erhält aus vollkommen reinem Thornitrat einen Glühkörper, der nur ein fahlblaues Licht aussendet und bei 100 L stündlichem Gasverbrauch etwa 2 HK Leuchtkraft giebt.

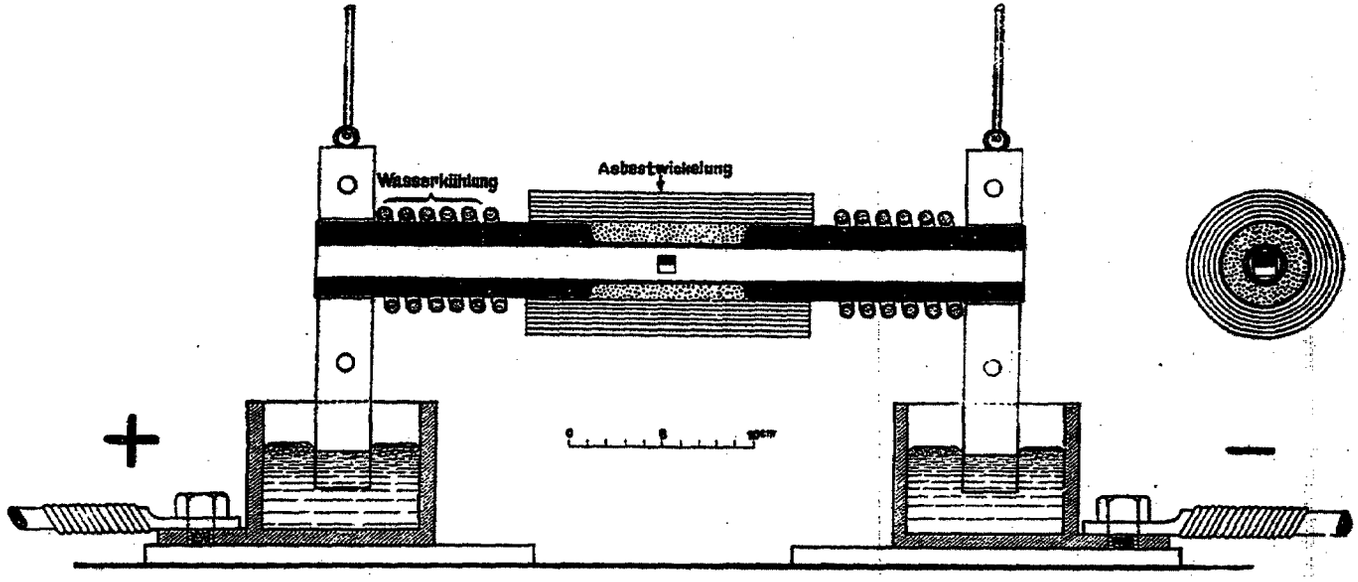
Auch der andere Bestandtheil der Glühstrümpfe, das Cer, verhält sich ähnlich: ein Strumpf aus reinem Cernitrat giebt nur ein röthliches, mattes Licht von 6—7 HK.

Mischt man dagegen die Nitrate in dem Verhältniss, dass beim Veraschen auf 99 Thor etwa 1 Cer im Erdskelett zurückbleibt, so erhält man unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln Glühmäntel, welche den bekannten Auerstrümpfen entsprechen und ein Licht von 50, 70, ja bis 80 Kerzen aussenden. Vermehrt man den Cergehalt, so erreicht man keine Steigerung der Lichtwirkung; dieselbe fällt vielmehr mit wachsendem Cergehalt wieder.

War in der That ein besonderes »Lichtemissionsvermögen« der Erdlegirung die Ursache dieses höchst merkwürdigen Verhaltens, so musste sich dies, bei dem grossen Unterschied in der Leuchtkraft der reinen Erden und der Mischungen, leicht nachweisen lassen, wenn man das Strahlungsvermögen derselben unter Ausschluss jeglicher Verbrennungserscheinungen mit anderen bekannten Körpern, z. B. Kohle, Magnesia etc., verglich.

Um diese Frage durch den Versuch zu entscheiden, wurde ein elektrischer Kurzschlussofen benutzt, dessen Einrichtung aus beistehender Figur ersichtlich ist.

Elektrischer Kurzschluss-Ofen.



Ein dickwandiges Rohr aus Bogenlampenkohle ist in der Mitte auf 10 cm Länge auf eine Wandstärke von 1,5 mm abgedreht und kann an diesem Theil durch einen kräftigen elektrischen Strom beliebig bis zur heftigsten Weissgluth erhitzt werden (weit über 2000°). Zum Schutz gegen Wärmeverluste oder Verbrennung ist der mittlere Theil in Magnesia eingebettet und mit einigen Lagen Asbestpappe umwickelt. Die auf Lichtemission zu prüfenden Substanzen wurden auf kleine vierkantige Prismen (15 mm lang und 7 mm breit) aus Magnesia aufgetragen, und diese mit gleichgestalteten Stücken von Magnesia oder Bogenlampenkohle so zusammengekittet, dass die beiden unmittelbar zusammenstossenden Vorderflächen aus den zwei zu vergleichenden Substanzen bestanden; steckt man diese Doppelprismen in das elektrisch erhitzte Rohr, so kann man unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln das relative Strahlungsvermögen durch Vergleichung der beiden Hälften der im Rohr sichtbaren Flächen leicht erkennen.

Die Versuche, welche auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. Eitner ausgeführt wurden, zeigten nun bei Kohle, Magnesia, reinem Thor oder Cer und Auermischung vergleichsweise nur sehr geringe Unterschiede im Strahlungsvermögen; damit war der Beweis erbracht, dass die hohe Leuchtkraft der Glühlichtkörper durch ein besonders hohes Lichtemissionsvermögen nicht erklärt werden kann, sondern in anderen Ursachen gesucht werden muss.

Als eine dieser Ursachen ist schon oben die sogenannte katalytische oder Contact-Wirkung der Edelerden bezeichnet worden, d. h. die beschleunigte Verbrennung der Gasmoleküle bei Berührung mit dem Glühstrumpf; es konnte hierdurch eine Steigerung der Flammentemperatur an dem Mantel des Glühkörpers hervorgebracht und derselbe zum intensiven Glühen erhitzt werden. In der That zeigen, wie Killing beobachtet hat, die Glühkörper solche katalytische Wirkungen; löscht man einen Auer-Brenner und öffnet den Gashahn nach kurzer Zeit wieder, so geräth der Strumpf durch die wieder eingeleitete Verbrennung in's Glühen, und das Gas entzündet sich ähnlich wie am Platinschwamm eines Döbereiner'schen Feuerzeuges. Besonders schön bemerkt man diese Erscheinung bei Glühkörpern, denen man eine geringe Spur von Platin oder Iridium zugesetzt hat, wie der Versuch zeigt.

Untersucht man nun die beiden zunächst in Frage kommenden Oxyde des Thoriums und Cers auf ihre katalytischen Eigenschaften durch Contactwirkung die Verbrennung zu beschleunigen, so findet man folgendes: Thoriumoxyd übt auf die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff in Luftmischung gar keine Wirkung aus; die Entzündung erfolgt bei 650°, also etwa bei derselben Temperatur, wie wenn an Stelle von Thoriumoxyd Kieselsäure vorhanden oder das

Rohr leer ist. Bei reinem Ceroxyd dagegen tritt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff schon bei 350° ein, während sie ohne Cer erst bei 650° erfolgt. Das Ceroxyd setzt also die Entzündungstemperatur um fast 300° herab; es zwingt, ohne sich selbst nachweislich zu verändern, Wasserstoff und Sauerstoff zur Vereinigung unter Umständen, wo sie sonst unverbunden neben einander bestehen würden.

Wir werden nun kaum fehlgehen in der Annahme, dass das Ceroxyd eine ähnliche Wirkung wie bei niedriger Temperatur, auch auf die Flammengase ausübt: das Ceroxyd wird eine rasche und intensive Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff herbeiführen und durch die Verbrennung der stark vorgewärmten Gase in dem Flammenmantel eine ganz ausserordentlich hohe Temperatur erzeugen, durch welche das Oxyd zum heftigsten Glühen gebracht wird.

Man sollte hiernach erwarten, dass ein Strumpf aus reinem Ceroxyd den besten Glühkörper geben müsste; der Versuch zeigt jedoch, dass dies durchaus nicht der Fall ist.

Um diesen Widerspruch aufzuklären, muss noch eine andere Erscheinung berücksichtigt werden, welche beim Platin am deutlichsten in die Augen springt. Das Platin ist bekanntlich ein Metall, das starke Contactwirkungen zeigt; ich erinnere nur an den Platinschwamm der Döbereiner'schen Zündmaschine. Bringen wir ein ähnlich dem Glühstrumpf des Auer-Brenners geformtes Platinnetz in die Bunsenflamme, so kommt dasselbe in mässiges Glühen, ohne dass eine starke Lichtwirkung erzielt wird; die Temperatur des Netzes liegt selbst an den heissesten Stellen weit unter dem Schmelzpunkt des Platins. Wird dagegen ein haarfeiner Platindraht in die Flamme gebracht, so können wir uns leicht überzeugen, dass derselbe an einzelnen Punkten zum Schmelzen kommt, was einer Temperatur von etwa 1800° entspricht. Im letzteren Falle wird durch den geringen Querschnitt des Drahtes die rasche Ableitung der Wärme verhindert oder verzögert, und das Temperaturmaximum der Flamme kommt zur Wirkung, während bei einem dickeren Draht oder beim Drahtnetz durch die gute Wärmeleitung desselben die Temperaturmaxima an einzelnen Stellen der Flamme nicht zur Wirkung gelangen, sich rasch ausgleichen und dem ganzen Netz nur eine mässig hohe Mitteltemperatur ertheilen.

Wenn es nun möglich wäre, wie bei dem haarfeinen Platindraht, katalytische Substanzen (Platin, Cer) durch feinste Vertheilung auf einem schlechten Wärmeleiter in der Flamme zu isoliren, so würden wir ohne Zweifel Temperaturmaxima statt der Mitteltemperatur erhalten und eine intensive Lichtwirkung beobachten können. Diese Rolle des isolirenden Trägers wirksamer Substanzen spielt bei dem Glühlichtstrumpf das Thoriumoxyd, das beim Veraschen des Strumpfes

aus dem Nitrat als eine äusserst feinfaserige aufgeblähte Masse erhalten wird.

Wie wesentlich verschieden das Cer- und Thor-Nitrat beim Erhitzen sich verhalten, zeigt ein einfacher Versuch; während das Cer bei der Zersetzung des Nitrates als eine wenig poröse Masse zurückbleibt, bildet das Thornitrat eine äusserst voluminöse, feinfaserige, schaumige Masse und zeigt ein starkes Aufblähen ähnlich dem Rhodanquecksilber. Verascht man nun, wie es bei der Herstellung der Auer-Strümpfe geschieht, Thornitrat gemischt mit etwa 1 pCt. Cernitrat, so werden die Ceroxydtheilchen gewissermaassen auf Milliarden feinster Fäserchen von Thoroxyd vertheilt und in dieser Vertheilung in dem Flammenmantel des Bunsen-Brenners aufgehängt. Es entstehen an den Certheilchen Temperaturmaxima, statt relativ niedriger Mitteltemperaturen, welche wohl weit über 2000° liegen. Es muss dadurch ein blendender Lichtglanz erzeugt werden, da die Leuchtkraft etwa mit der fünften Potenz der Temperatur steigt.

Man könnte nun einwenden, dass die Menge des Cers, welche nur 1 pCt. des Strumpfgewichtes ausmacht, viel zu gering sei, um die ausserordentliche Lichtwirkung gegenüber dem schwachen Licht bei einem Strumpf aus reinem Thor zu begründen; eine nähere Betrachtung der Verhältnisse bei unseren gewöhnlichen Leuchtgasflammen wird jedoch diese Bedenken beseitigen.

Die Gasflamme eines Schnittbrenners verdankt bekanntlich nach Davy's Theorie ihre Leuchtkraft den aus dem Gas abgeschiedenen und zur Weissgluth erhitzten Kohlenstofftheilchen. Dieser Kohlenstoff stammt der Hauptsache nach aus der Zersetzung der sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe, Aethylen und Benzol, welche zusammen etwa 5 Volumenprocent des Leuchtgases ausmachen. Nehmen wir an, um nicht zu gering zu rechnen, dass aus Benzol aller Kohlenstoff, aus Aethylen die Hälfte ausgeschieden und in der Flamme zur Weissgluth erhitzt wird, so lässt sich leicht berechnen, dass bei einem guten Steinkohlengas aus 1 L Gas etwa 5 mg Kohlenstoff abgeschieden werden [1]). Das Volumen des leuchtenden Theiles einer Flamme mit 150 L Gasverbrauch in der Stunde und 20 HK Leuchtkraft beträgt etwa 2 ccm bei 0°. Es kommt somit in jedem Augenblick $\frac{2 \times 54 \text{ mg}}{1000}$ oder $^1/_{10}$ mg als glühender Kohlenstoff zur Erscheinung. Eine so ausserordentlich geringe Menge weissglühender Kohle, 0.1 mg, erscheint also in der Gasflamme als leuchtende Fläche und sendet ein Licht von ca. 20 HK aus.

---

[1]) Bei 4 pCt. Aethylen und 1 pCt. Benzol im Leuchtgas werden aus 1 L Gas abgeschieden: 60 ccm C-Dampf aus Benzol und 40 ccm C-Dampf aus Aethylen, zusammen 100 ccm $\times$ 0.536 mg = 54 mg C.

Demgegenüber ist die Menge des Cers in dem Glühmantel des Auer-Strumpfes verhältnissmässig gross; sie beträgt 1 pCt. vom Strumpfgewicht mit durchschnittlich 0.4 g d. i. 4 mg, ist also etwa 40-mal so gross als die glühende Kohlenstoffmenge in der Leuchtflamme eines Schnittbrenners.

Die Menge des Cers erscheint also vollkommen ausreichend, um die Leuchtkraft des Auer-Brenners mit etwa 70 Kerzen gegenüber dem Schnitt- oder Rund-Brenner von 20 Kerzen Leuchtkraft zu erklären.

Das Thor trägt zu dieser Leuchtkraft direct ebensowenig bei wie Wasserstoff, Methan oder Kohlenoxydgas, welche ebenfalls etwa 95 pCt. der Leuchtgasbestandtheile ausmachen. Allerdings ist die Gegenwart desselben für die Lichtentwickelung von grösster Bedeutung, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass ein mit grösseren Cermengen beladener Strumpf eine geringere Leuchtkraft entwickelt, ähnlich wie etwa eine mit Kohlenwasserstoffen übersättigte russende Flamme. Weil das Thorskelett indifferent bleibt, d. h. keine die letzte intensive Verbrennung herbeiführende Wirkung ausübt, wird diese auf die Certheilchen concentrirt, und es steigert sich dort die Temperatur zur höchsten Weissgluth. Würde das Thor ähnlich dem Cer eine Contactwirkung ausüben, so müsste sich die Verbrennung auf den ganzen Strumpf vertheilen und könnte nur eine mässig hohe, mittlere Temperatur, ein mattes Glühen, herbeiführen, ähnlich wie beim Strumpf aus reinem Cer. Ein bis zwei Hundertel der Strumpfmasse an Ceroxyd genügen offenbar, um alle in der Bunsen-Flamme noch unverbrannten Gas- und Sauerstoff-Theilchen im Glühmantel zu vereinigen, und jeder weitere Zusatz ist zwecklos bezw. schädlich, da durch grösseren Cerzusatz die Vertheilung in der Flamme weniger fein wird.

Nach dieser Anschauung tritt die Gasglühlichtflamme in Analogie mit der gewöhnlichen Leuchtgasflamme: während bei der letzteren die Kohlepartikelchen zuerst aus dem Gase abgeschieden werden, im Moment des Verbrennens intensiv aufleuchten und alsbald zu Kohlensäure verzehrt werden, findet im Gasglühlicht die Verbrennung an einem feuerbeständigen Körper statt, welcher dauernd Licht auszustrahlen vermag.

Bei längerer Benutzung verliert der Glühkörper bekanntlich an Leuchtkraft; dies ist dadurch zu erklären, dass ein Theil der feinen Thorfäserchen des Glühkörpers durch den Gasstrom theils abgeschert wird, theils die Masse mit den Staubtheilchen der Luft zusammensintert und die Wärmeleitung vergrössert. Der Brenner muss dadurch an Leuchtkraft verlieren.

Wenn wir nun die Frage aufwerfen, ob es möglich ist, die beiden immerhin seltenen und kostspieligen Stoffe, Thor und Cer, durch

andere, leichter zugängliche Substanzen zu ersetzen, so lässt sich zur Zeit nur so viel sagen, dass die Auswahl unter den uns bekannten Stoffen jedenfalls eine sehr geringe ist, da wir nur wenige Körper kennen, welche auf einfache Weise in so feiner Vertheilung erhalten werden können, in den höchsten Flammentemperaturen unschmelzbar und widerstandsfähig genug sind. Jedenfalls ist es, soweit mir bekannt, bis jetzt nicht gelungen, andere Substanzen mit Erfolg für Thor und Cer zu substituiren. Vielleicht vermag die tiefere Erkenntniss der Vorgänge im Gasglühlicht Fingerzeige für weitere Nachforschungen zu geben.

Zunächst haben sich die Fortschritte der Gasglühlichtbeleuchtung nach anderer Richtung, nämlich in der Verbesserung der Verbrennungseinrichtung, bewegt.

Nach den oben gegebenen Darlegungen hängt beim Gasglühlicht die Leuchtkraft unter sonst gleichen Umständen ab von der Intensität der Verbrennung an den Certheilchen des Mantels.

Vor allem ist dazu erforderlich, dass eine zur vollkommenen Verbrennung genügende Luftmenge in der Mantelzone vorhanden ist. Das von dem Gas im Bunsen-Brenner angesaugte, 2—2½-fache Luftvolumen genügt zwar zur Entleuchtung, ist aber kaum die Hälfte des zur vollständigen Verbrennung Erforderlichen; es muss deshalb, wie bei der gewöhnlichen Gasflamme, Luft von aussen her in die Flamme diffundiren. Bei der älteren, oben geschlossenen Form der Glühstrümpfe ist nun diese Luftdiffusion in die Flamme, wegen der von innen nach aussen gehenden Richtung der Verbrennungsgase, erschwert; man hat es deshalb vorgezogen, den Verbrennungsgasen oben einen Ausweg zu öffnen und erreicht bei der neueren, oben offenen Form der Strümpfe einen wesentlich besseren Effect.

Ferner ist versucht worden, den Zutritt der Luft von aussen in die Flamme dadurch zu erleichtern, dass, statt einen mit der Flamme parallelen Luftstrom von unten in den Cylinder treten zu lassen, die Luft seitlich durch Löcher in den Cylinder eintritt. Bei Anwendung solcher Lochcylinder (Schott und Genossen in Jena) ist ebenfalls eine erhebliche Steigerung des Lichteffectes erreicht worden, da die Luftwirbel eine raschere Verbrennung in der Mantelzone herbeiführen.

Endlich wird die Intensität der Verbrennung in der Mantelzone und damit die Leuchtkraft umsomehr gesteigert, je mehr Knallgasmoleküle in gleicher Zeit zum Mantel gelangen und dort verbrennen; dies erreicht man durch Anwendung von Pressgas oder Pressluft oder von beiden, oder durch innige Luft-Gasmischungen, wie in den Brennern von Bandsept u. A.

Selbstverständlich ist die Erzeugung von Glühlicht nicht auf die Verwendung von Leuchtgas als Heizstoff beschränkt, man hat vielmehr

nichtleuchtendes Wassergas, sowie Gas bezw. Dampf von flüssigen Brennstoffen, wie Spiritus und Petroleum, zum Theil mit Erfolg zur Herstellung von Glühlicht angewendet.

(Versuche mit den verschiedenen Lampen.)

Weiter hat man versucht, die Flammenbeleuchtung ebenso bequem und sauber zu gestalten, wie das elektrische Licht, das bekanntlich die Zündhölzer ganz überflüssig gemacht hat. Diesem Streben verdanken die Gasselbstzünder und Fernzünder verschiedener Art ihre Entstehung, von denen ich in der Lage bin, Ihnen eine Reihe von Typen vorzuzeigen. (Versuche.)

Es ist hier nicht der Ort und würde das mir gesteckte Ziel weit überschreiten, wollte ich auf alle diese Einzelheiten, welche zum Theil recht interessante chemische Probleme bergen, hier näher eingehen.

Ich kann vielmehr nur noch der jüngsten hoffnungsvollen Sprossen der Flammenbeleuchtung erwähnen, die dem Zusammenwirken von Chemie und Elektrotechnik ihre Entstehung verdanken: Calciumcarbid und Acetylen.

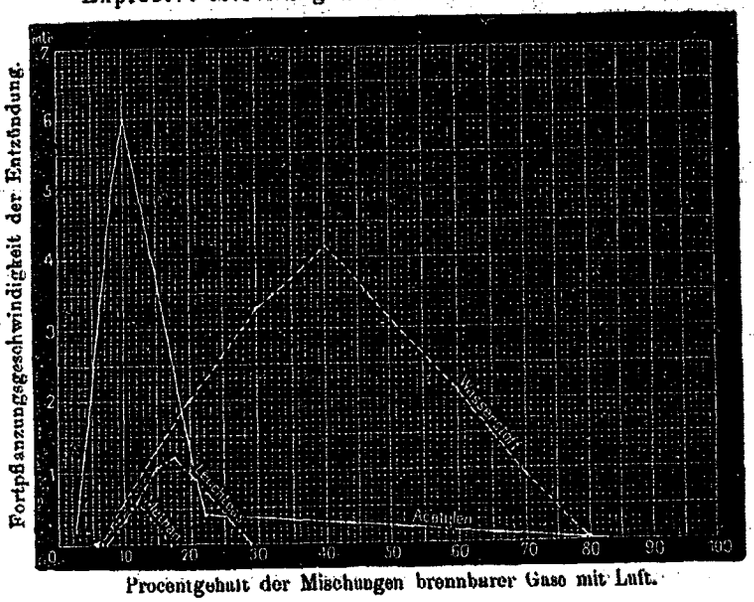
Nach dem Vorgang von Moissan hat bekanntlich der Amerikaner Willson die technische Herstellung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen vor etwa 3 Jahren aufgenommen und den Anstoss gegeben, das Acetylen in die Beleuchtungstechnik einzuführen. Das Acetylengas, welches aus Calciumcarbid durch einfache Zersetzung mit Wasser entwickelt werden kann, ist gewissermaassen der Typus eines Leuchtgases, und man hat sogar versucht, die Leuchtkraft aller Kohlenwasserstoffflammen auf die vorherige Bildung von Acetylen zurückzuführen. (Lewes.) Es ist ein völlig einheitliches Gas C_2H_2 mit 92.5 Gew.-pCt. C neben 7.5 pCt. H. Auf gleiches Volumen bezogen besitzt es etwa die 14-fache Leuchtkraft und etwa die doppelte Heizkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases. Die Entflammungstemperatur 480° ist niedriger, als bei allen anderen Gasen, es zerfällt schon bei etwa 700° unter Abscheidung von Kohlenstoff und giebt in Luft verbrannt eine Maximalverbrennungstemperatur von 2420°, liefert also viel höhere Temperaturen als alle anderen brennbaren Gase. Die hohe Verbrennungstemperatur und die grosse Menge in der Hitze sich ausscheidenden Kohlenstoffs bedingen die ausserordentliche Leuchtkraft der Acetylenflamme.

Es ist deshalb ganz begreiflich, dass dem Calciumcarbid und Acetylen das lebhafteste Interesse entgegengebracht wird; beläuft sich doch die Zahl der zum Patente und Musterschutz angemeldeten Erfindungen in den letzten zwei Jahren auf einige Hunderte, in England auf etwa fünfhundert.

Neben den glänzenden Seiten des Acetylens zeigen sich auch einige Schattenseiten, welche der praktischen Verwendung hindernd im Wege stehen. Zwar hat sich die früher vermuthete grosse Giftig-

keit des Acetylens nicht bestätigt, und das reine Acetylen gehört zu den relativ harmlosen Gasen; aber die Explosionsgefahr der Acetylen-Luftmischungen ist leider nicht zu beseitigen. Um diesen Nachtheil abzuschwächen hat man darauf hingewiesen, dass ja das gewöhnliche Steinkohlengas bei Vermischung mit Luft ebenfalls explosiv sei, ohne dass diese Eigenschaft eine allgemeine Verwendung im geringsten beeinträchtige. Die beistehende Figur, welche die Explosionsverhältnisse von Luftmischungen mit Acetylen, Wasserstoff, Methan und

Explosive Mischungen brennbarer Gase mit Luft.



Procentgehalt der Mischungen brennbarer Gase mit Luft.

Leuchtgas zeigt, lässt jedoch deutlich erkennen, dass die Verhältnisse bei diesen Gasen wesentlich verschieden liegen. Während beim Leuchtgas nur ganz bestimmte Luftmischungen, die sich zwischen 7 pCt. und 30 pCt. Leuchtgas bewegen, zur Explosion gebracht werden können, erstreckt sich das Bereich der Explosionsgefahr bei Acetylen und Luft fast auf alle Mischungs-Verhältnisse, und nur die Extreme mit weniger als 5 pCt. Acetylen und weniger als 20 pCt. Luft sind nicht explosionsfähig; nimmt man hinzu, dass wegen des hohen specifischen Gewichtes und der langsameren Diffusion des Acetylens auf eine gleichförmige Vermischung bezw. unschädliche Verdünnung weit weniger gerechnet werden kann, als beim Leuchtgas, und berücksichtigt die niedrige Entzündungstemperatur, so ergiebt sich, dass die Explosionsgefahr beim Acetylen viel grösser ist, als beim Leuchtgas; dazu kommt noch beim Acetylengas die viel grössere Fortpflanzungs-

geschwindigkeit der Verbrennung, welche eine ganz erheblich stärkere Explosionswirkung bedingt.

Allerdings wird in den Händen von Sachverständigen selbst das kräftigste Knallgasgemisch vollkommen harmlos abgebrannt werden können, da in einem Rohr von 0.5 mm lichter Weite die Entzündung sich nicht mehr nach rückwärts fortpflanzt; man kann daher stark explosive Acetylen-Luftmischungen, welche sich etwa zu Anfang in den Entwickelungsapparaten bilden, vollkommen gefahrlos an den üblichen Brennern entzünden und abbrennen. Aber auch ohne Luftbeimischung zeigt das Gas, wenn es unter höherem Drucke als 2 Atmosphären steht, Neigung, unter Wärmeentbindung und Explosion in H_2 und C_2 zu zerfallen, da es zu den endothermischen Verbindungen gehört; in besonderem Grad zeigt dies das verflüssigte Acetylen, welches man eine Zeit lang, ähnlich wie flüssige Kohlensäure, in den Handel brachte; man hat deshalb die Verflüssigung wieder aufgegeben, zumal man im Calciumcarbid selbst das Acetylen gewissermaassen in einer viel concentrirteren Form vor sich hat als im reinen verflüssigten Gas. Aus 1 kg Carbid, welches einen Raum von $\frac{1}{2.22} = 0.451$ einnimmt, gewinnt man nämlich ca. 300 L Acetylengas, welches verflüssigt fast den doppelten Raum einnimmt als das Carbid, aus dem es hergestellt ist. Für den Versand ist demnach das Carbid eine viel geeignetere Form, da durch Zusatz von Wasser daraus leicht Acetylen gewonnen werden kann: $CaC_2 + 2H_2O = CaO.H_2O + C_2H_2$. Diese Zersetzung, welche der Formel nach so einfach verläuft, bietet jedoch wegen der dabei auftretenden starken Wärmeentwickelung, die sich unter Umständen bis zur Entzündung des Acetylens steigern kann, und der sogenannten »Nachentwickelung« mannichfaltige Schwierigkeiten dar. Zahllose Apparate sind vorgeschlagen worden, um einen gleichmässigen und leicht regulirbaren Strom von Acetylen durch allmählichen Wasserzufluss zu Calciumcarbid zu erhalten, ohne dass bis jetzt die Lösung des Problems vollkommen gelungen wäre. Abgesehen von den verschiedenen Mitteln, um die Reactionswärme zu vertheilen und nach aussen abzuleiten, dürfte in Betracht kommen: die Verdünnung des Wassers mit Alkohol, Glycerin und die Verwendung von Salzlösungen, wodurch die Heftigkeit der Reaction wesentlich gemildert wird. Immer noch wird eine starke Temperaturerhöhung eintreten, da die Menge des entwickelten Gases zu gering ist, um die Wärme abzuführen. Es liegt nun der Gedanke nahe, durch Zuführung von Gas die locale Erhitzung zu vermeiden und die Wärme abzuführen, und das kann man in einfachster Weise durch Zuführung von mit Wasserdampf beladenem Gas (Acetylen oder Leuchtgas etc.) erreichen. Der Wasserdampf wird durch das CaC_2 zersetzt und vermehrt das Volumen des Acetylens bezw. mischt sich dem Leuchtgas

bei. Durch Circulation von Acetylengas, etwa mit Hilfe eines Dampfstrahlgebläses, kann man ohne jede allzustarke lokale Ueberhitzung die Entwickelung von Acetylen aus Caliumcarbid bewirken oder etwas Fettgas mit Acetylen carburiren, was für die Anreicherung von Fettgas für Eisenbahnwagenbeleuchtung von Vortheil sein kann. (Versuch.)

Was nun die Stellung des Acetylens in der Beleuchtungstechnik anlangt, so dürfte es an Verwendung für dieses Beleuchtungsmittel nicht fehlen, wenn auch eine directe Concurrenz mit dem Steinkohlengas bezw. den Leuchtgascentralen für's Erste ganz ausgeschlossen ist, und auch die Verwendung von Acetylen als Aufbesserungsmittel kaum einen Erfolg verspricht. Einstweilen hat die Technik der Acetylenbeleuchtung noch mit einigen Kinderkrankheiten zu kämpfen, z. B. die leichte Verstopfung der Brenner, welche wohl mit der Zeit überwunden werden dürften.

Zunächst hat das Acetylen einen Boden gewonnen auf dem Gebiete der mobilen Beleuchtung, für die Beleuchtung von Eisenbahnwagen.

Wenn wir zu den besonderen Annehmlichkeiten des Reisens eine gute Beleuchtung der Personenwagen rechnen, so verdanken wir dies in erster Linie den erfolgreichen Bemühungen der Firma Pintsch, deren Fettgasbeleuchtung, wie bei uns, so in allen Welttheilen, auch in den Pullmancars im fernen Westen Amerika's, sich bisher als vorzüglich bewährt hat. Nach einer kürzlich veröffentlichten Statistik verkehren zur Zeit etwa 76000 Personenwagen und 3000 Locomotiven, welche in der Hauptsache in den letzten 20 Jahren mit Gasbeleuchtung versehen worden sind; dann kommen noch die Hunderte von Leuchtbojen, durch welche an besonders gefährlichen Stellen die Seewege und Küsten beleuchtet werden, wodurch die Sicherheit des Verkehrs zu Wasser erheblich vergrössert wird. Zur Speisung dieser Leuchtflammen wurde bisher ausschliesslich Fettgas benutzt, d. h. ein aus Paraffinölen erzeugtes, sogenanntes schweres Leuchtgas, welches unter einem Druck von etwa 6—10 Atm. in schmiedeeisernen Behältern aufgespeichert wird. 1 cbm dieses Fettgases liefert etwa 250 Kerzenstunden, d. h. es vermag eine Lampe von 10 Kerzen Leuchtkraft 25 Stunden zu speisen. Wenn es sich um die gute Beleuchtung eines Eisenbahnwagens handelt mit etwa 200 Kerzen 10 Stunden lang, wie z. B. die Wagen der kaiserlichen Post, so würden für 2000 Kerzenstunden erforderlich sein rund 15 cbm Leuchtgas, 8 cbm Fettgas, dagegen nur 1.5 cbm Acetylengas.

Es springt in die Augen, welchen grossen Vortheil das geringe Volumen des Acetylengases bei dieser Art mobiler Beleuchtung bietet. Trotzdem hat man noch von der Verwendung reinen Acetylengases für Eisenbahnbeleuchtung abgesehen, einerseits mit Rücksicht auf die

Möglichkeit einer Explosion, wenn das Gas in den Recipienten unter Druck steht, andererseits auf die leichte Verstopfung der Brenner, und verwendet zur Zeit ein Gemisch von Fettgas und Acetylengas. Welchen Vortheil gerade hier und in ähnlichen Fällen eine einfache und sichere Methode der Acetylenentwickelung aus Calciumcarbid bietet, ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass die für 2000 Kerzenstunden erforderlichen 1500 L Acetylengas aus 5 kg Calciumcarbid mit Wasser erzeugt werden können und dass der für das Calciumcarbid erforderliche Raum nur $\frac{5}{2.2} = 2.3$ L beträgt. Das Calciumcarbid stellt somit einen ganz eminenten Licht-Accumulator dar, was besonders schlagend hervortritt im Vergleich mit dem elektrischen Accumulator, der gleichfalls für mobile Beleuchtung versuchsweise verwendet worden ist. 1 kg Calciumcarbid liefert nämlich, wie bemerkt, Acetylen im Beleuchtungswerth von 420 Kerzenstunden; 1 kg Transportgewicht der Bleiaccumulatoren dagegen etwa 14 Kerzenstunden, also, abgesehen von allen anderen noch in Betracht kommenden Verhältnissen, nur etwa den dreissigsten Theil des Lichtwerthes gegen Calciumcarbid. Wo also das Transportgewicht wesentlich in Betracht kommt, geht die hervorragend günstige Stellung des chemischen Accumulators, des Calciumcarbids, gegenüber dem elektrischen, somit auch der Flammenbeleuchtung gegenüber dem elektrischen Licht aus diesem Vergleich deutlich hervor.

Allerdings ist das Problem der Acetylenentwickelung aus Calciumcarbid noch nicht allgemein befriedigend gelöst, doch darf an der baldigen Erreichung des Zieles wohl kaum gezweifelt werden, und es eröffnet sich hier der Flammenbeleuchtung, dem chemischen Licht, noch ein weites lohnendes Feld.

Wenden wir uns nun nochmals zurück zu der Entwickelung der Flammenbeleuchtung in den letzten 20 Jahren, so giebt uns die Tafel (S. 23) ein übersichtliches Bild von den Fortschritten der Gasbeleuchtung in ökonomischer Beziehung.

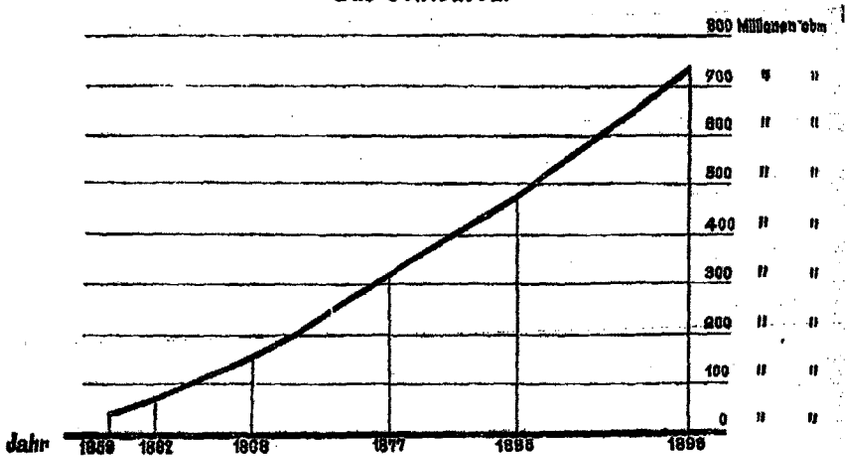
Vor zwanzig Jahren konnte man mit den damals allgemein gebräuchlichen Schnitt- und Rund-Brennern aus 1 cbm Gas, das in Berlin 16 Pf. kostet, eine Lichtmenge von 133 Kerzenstunden erzeugen; es kosteten also 20 HK, die Helligkeit einer guten Gasflamme, in der Stunde etwa 2.4 Pf. Als im Anfang der achtziger Jahre die Siemens-Regenerativ- und Invert-Brenner aufkamen, war es möglich, mit 1 cbm Gas 227 Kerzenstunden, also fast das Doppelte zu erzeugen und die Kosten einer intensiven Beleuchtung wurden dadurch erheblich ermässigt, für 20 HK auf 1.4 Pf. Als in unserem Jahrzehnt die Auerbrenner in Benutzung kamen, wurde mit Gasglühlicht aus 1 cbm 500—600 Kerzenstunden erzeugt und dadurch die Kosten für gleiche Helligkeit auf den vierten Theil reducirt. In der That ein gewaltiger

Entwickelung der Flammenbeleuchtung.

			Leuchtkraft in HK pro 1 cbm Stundenverbrauch	Verbrauch pro HK-Stunden	20 HK kosten pro Stunde	Preis der Leuchtstoffe
Leuchtgas	Schnitt- und Argand-Brenner		133	7.5 L	2.4 Pf.	1 cbm = 16 Pf.
	Siemens'-Regenerativlampe		227	4.4 L	1.4 »	
	Gasglühlicht	Alte Strumpfform	500	2.0 L	0.64 »	
		Neue Strumpfform	600	1.67 L	0.53 »	
		Pressgas	1000	1.0 L	0.32 »	
Acetylen			1543	0.65 L	1.63 »	1 cbm = 125 Pf.
Petroleum			333 pro 1 kg Stundenverbrauch	3.0 g	1.5 »	1 kg = 25 Pf.
Spiritusglühlicht			333 pro 1 kg Stundenverbrauch	3.0 g	1.8 »	1 kg = 30 Pf.

Fortschritt innerhalb kurzer Zeit! In gleicher Weise wie für Gas enthält die Tabelle einige Angaben über Acetylen und Spiritusglühlicht in Bezug auf Leuchtkraft, Verbrauch und Kosten [1]).

Graphische Darstellung des Gasverbrauchs der deutschen Gas-Centralen.



Trotz der ausserordentlichen Steigerung der aus dem Gas erhältlichen Lichtmenge, trotz der Concurrenz des von der Gunst des Publikums getragenen, mit vielen Vorzügen ausgestatteten, elektrischen Lichtes hat der Verbrauch an Gas, wie die Curve über die Gasproduction der deutschen Centralen (s. Figur) erkennen lässt, nicht nur sich nicht vermindert, sondern ist in dem letzten Vierteljahrhundert stärker gewachsen, als je zuvor!

Welche Beleuchtungsmittel heute aufgewendet werden müssen, um das Lichtbedürfniss einer Grossstadt zu befriedigen, zeigt uns Berlin, das zur Zeit zu den bestbeleuchteten Städten der Welt zählt: 1 Million Gasflammen haben einen Jahresverbrauch von 150 Millionen Cubikmeter Gas; daneben leuchten 350000 elektrische Glühlampen, und Tausende von Petroleumlampen verzehren im Jahr etwa 120 Millionen Kilogramm Petroleum. Versucht man diese gewaltige Menge von Beleuchtungsmitteln in der üblichen Einheit, der Kerze, auszuwerthen, so ergeben sich viele Milliarden von Kerzenstunden für das Jahr und Hunderte von Millionen Kerzen, welche allabendlich eine Lichtfluth über die Kaiserstadt ausbreiten. Welcher gewaltige Fort-

[1]) Zum Vergleich mögen auc a bezüglichen Daten für elektrisches Glühlicht für Berlin beigefügt werden. 1 Glühlampe verbraucht pro HK und Stunde 4 Watt. Bei einem Strompreis von 5.7 Pf. per Hektowatt kosten 20 HK per Stunde 4.56 Pf.

schritt im Vergleich mit den bescheidenen Verhältnissen vor etwa einem Menschenalter!

So hat das neue elektrische Licht dem alten chemischen Flammenlicht, besonders der Gasbeleuchtung, nicht, wie so Viele meinten, den baldigen Untergang gebracht, sondern eine neue, glänzende Periode des Fortschritts eingeleitet, der zur Zeit noch nicht zum Stillstand gekommen ist; hoffen und wünschen wir, dass die weitere Entwickelung der Flammenbeleuchtung auch von wissenschaftlicher Seite kräftig gefördert wird, wie das bei der elektrischen Schwester in so reichem Maasse der Fall ist, dann wird der Wettstreit der verschiedenen Beleuchtungsarten nicht mit der Verdrängung der einen durch die andere enden, vielmehr werden alle, jede in ihrer Art, unter der Devise »Mehr Licht!« beitragen zur Hebung des Culturzustandes der menschlichen Gesellschaft in geistiger und materieller Hinsicht.

2. Christian Göttig: Ueber die chemischen Vorgänge bei der explosiven Zersetzung von mit Sauerstoffspendern vermischten Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Die Angaben über die chemische Art der Zersetzung sogenannter Nitroverbindungen, welche sich in der chemischen Fachliteratur vorfinden, weichen derartig von einander ab, dass die Mittheilung weiterer Beiträge zur Klärung einschlägiger Fragen erwünscht erscheinen dürfte.

So finden z. B. bei der Untersuchung der gasförmigen Spaltungsproducte einer im Vacuum zur Verpuffung gebrachten Schiessbaumwolle.

	CO	CH_4	H_2O (Dampf):	
Schmidt und Hecker[1] . . .	37.91	4.63	24.76	Volum-Procente.
Teschenmacher und Porret[2]	19.02	0.00	47.66	
Karolyi[3]	28.55	11.17	21.98	

In ähnlicher Weise variiren auch die Resultate anderer Forscher, wie z. B. Sarrau und Vieille und Berthelot[4] hinsichtlich der Mengenverhältnisse der einzelnen Zersetzungsproducte.

Hiernach lässt sich nicht voraussehen, in welcher Weise die Zersetzung verläuft, wenn Schiessbaumwolle oder andere Nitroverbindungen mit Nitraten oder sonstigen oxydirend wirkenden Stoffen vermischt sind.

[1]) Liebig, Jahresbericht 1, 1141. [2]) Ibidem 1, 1141.
[3]) Dingler's polyt. Journal 180, 286.
[4]) Sur la force de la poudre etc. S. 179.

Als Beispiel für einen solchen Vorgang theile ich im Folgenden die Producte mit, welche sich ergaben bei der Explosion eines aus der Güttler'schen Fabrik in Reichenstein entstammenden Pulvers von nachstehender Zusammensetzung:

Baryumnitrat	9.88 pCt.
Nitrirtes Toluol	22.22 »
Nitrocellulosen	67.96 »
	100.01 pCt.

Das zu diesem Pulver verwendete nitrirte Toluol war keine vollständig homogene Substanz, sondern eine krystallinische, bei 71° schmelzende Materie, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt (81°) des α(1 : 2 : 4 : 6)-Trinitrotoluols annähernd zeigte, neben einer beigemengten ölartigen Flüssigkeit, die auf in Wasser unlösliches Orthonitrotoluol schliessen lässt.

Die verwendete Nitrocellulose erwies sich als zum Theil durch alkoholhaltigen Schwefeläther auflösbar. An Stickstoffgehalt wurden nach Dumas durchschnittlich 12.33 pCt. gefunden. Die Controllbestimmungen nach dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren gaben mindestens um ½ pCt. niedrigere, die nach der Lunge'schen Methode etwas höhere Ergebnisse.

Zur Feststellung der Zersetzungsproducte bei der Explosion des aus vorstehend angegebenen Stoffen zusammengesetzten Schiesspulvers wurden sowohl der Schiessrückstand, als auch die treibenden Pulvergase einer genauen Prüfung unterzogen, wie folgt:

I. Untersuchung des festen Zersetzungsrückstandes.

Die qualitative Prüfung ergab neben einem in Säuren unlöslichen weissen Rückstand in der Hauptsache Baryumcarbonat und organische Substanz (Kohle) neben geringer Menge Alkalicarbonat, Eisen u. s. w.

Durch schwaches Glühen bis zum constanten Gewicht ergab sich ein Gewichtsverlust von 9.51 pCt., wobei die gesammte Kohlensäure der Carbonate im Glührückstand verblieben war.

Bei der Bestimmung des Baryums wurden aus 0.5092 g des Schiessrückstandes 0.3892 g Baryumsulfat erhalten, welches entspricht 0.328 g Baryumcarbonat.

Hiernach enthält der Schiessrückstand in der Voraussetzung, dass das Baryum als Carbonat vorhanden ist:

Organische Substanz (Kohle)	9.51 pCt.
Baryumcarbonat	64.44 »
In Säuren unlöslicher Rückstand neben Alkalicarbonaten, Eisen- u. s. w. Verbindungen	26.05 »
	100.00 pCt.

II. Untersuchung der gasförmigen Zersetzungsproducte.

Zur Bestimmung der Pulvergase wurde eine gewisse Menge des Pulvers in einem kleinen Verbrennungsraum durch einen mittels elektrischen Stroms glühend gemachten Platindraht zur Explosion gebracht, worauf die entstandenen Gase in eine Eudiometerröhre geführt und untersucht wurden, wie folgt:

1. Stickoxyd und Kohlensäure wurden durch Absorption bestimmt.

2. Kohlenoxyd wurde durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und zur Controlle durch Verbrennungsanalyse erhalten.

3. Methan und Wasserstoff wurden durch Verbrennungsanalyse (Verbrennung mit Sauerstoff-Luft- und Knallgas-Zugabe, Bestimmung der gebildeten Kohlensäure durch Absorption) bestimmt.

4. Der Wassergehalt der Pulvergase wurde theils aus der Volumenvermehrung, welche die Zersetzungsproducts durch Dämpfe siedenden Wassers erfuhren, mit welchen die Eudiometerröhre umgeben wurde, theils gewichtsanalytisch bestimmt.

5. Die Menge des Stickstoffs wurde aus dem Volumen festgestellt, welches nach der Absorption von Stickoxyd und Kohlensäure, sowie nach der Explosion und nochmaligen Absorption von Kohlensäure übrig blieb unter Abzug des unverbrannten Sauerstoffs und des mit der atmosphärischen Luft zugesetzten Stickstoffs.

Auf diese Weise fand ich in 100 Volumen der wasserfrei berechneten Pulvergase:

Stickstoffoxyd	10.75
Kohlensäure	27.48
Kohlenoxyd	36.02
Methan	9.01
Wasserstoff	1.94
Stickstoff	14.80.

Bei Beurtheilung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, dass die Absorption des Stickstoffoxyds unter Bildung von $2\,FeSO_4, NO$ eine unvollständige ist, infolge grosser Dissociationsspannung und namentlich durch die Gegenwart von Wasserstoff, dass ferner die Bindung des Kohlenoxyds zu Cu_2Cl_2, CO bei Druckveränderungen u. s. w. leicht theilweise aufgehoben wird, und dass die vollständige Verbrennung des nicht absorbirten Gasrestes bei dem vorliegenden Mischungsverhältniss sehr schwer zu erreichen war.

Aus der bei der Gasanalyse gefundenen Menge des Methans und des Wasserstoffs und dem in diesem Pulver enthaltenen Wasserstoff lässt sich die Menge des entstehenden Wassers zu 8.64 pCt., aus dem Baryumgehalt des Pulvers und demjenigen des Verbrennungsrück-

standes, die Menge des letzteren zu 12.23 pCt. (Versuch 14.28 pCt.) berechnen.

Berücksichtigt man diese berechneten Werthe und die Ergebnisse der gasometrischen Untersuchung, so ergiebt sich für die Zersetzungsproducte, auf 100 berechnet, folgende Zusammensetzung:

Stickstoffoxyd	8.22	Gewichtsprocent.	
Kohlensäure	30.89	»	»
Kohlenoxyd	25.71	»	»
Methan	3.69	»	»
Wasserstoff	0.10	»	»
Stickstoff	10.55	»	»
Wasserdampf	8.64	»	»
Verbrennungsrückstand .	12.20	»	»

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen lässt sich folgendes Molekularverhältniss der Bestandtheile aufstellen, wobei die Zusammensetzung der Nitrocellulose nach der Eder'schen Theorie angenommen ist, da die von Vieille aufgestellten Formeln noch nicht allgemein für richtig gehalten werden:

11 Moleküle	$C_{12}H_{14}(NO_2.O)_6O_4$	= 11.594	= 6534	Gewichtstheile.	
10 »	$C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$	= 10.227	= 2270	»	»
4 »	$Ba(NO_3)_2$	= 4.261	= 1044	»	»
			9848	Gewichtstheile.	

Berücksichtigt man ferner den Procentgehalt und die Zusammensetzung des Verbrennungsrückstandes, so lässt sich in der Annahme, dass das Baryumnitrat bei der Zersetzung ganz in Carbonat übergeführt wird und dass der Glühverlust nur aus Kohlenstoff besteht, folgende Formelgleichung für die Zersetzung aufstellen:

$$11\,C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4 + 10\,C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 4\,Ba(NO_3)_2$$
$$= 4\,BaCO_3 + 49\,H_2O + 9\,C + 93\,CO + 72\,CO_2 + 28\,NO + 10\,H$$
$$+ 24\,CH_4 + 76\,N.$$

Hierbei muss beachtet werden, dass erfahrungsgemäfs beim Verbrennen unter hohem Druck das Stickstoffoxyd verschwindet, indem der Sauerstoff desselben oxydirend wirkt und der Stickstoff frei auftritt.

Berlin, den 10. Januar 1898.

8. Theodor Poleck: Zur Rhodinolfrage.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Ferd. Tiemann und R. Schmidt haben in ihrer Arbeit über die Citronellalreihe[1]) über den von Eckart und mir für den flüssigen Hauptbestandtheil des Rosenöls geschaffenen Namen »Rhodinol« in einer Weise verfügt, gegen die ich auf das Lebhafteste Einspruch erheben muss.

Die überhaupt erste chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöls wurde im Jahre 1891 in meinem Laboratorium von Ulrich Eckart beendet[2]). Diese Arbeit hatte das ganze chemische Verhalten seines flüssigen Hauptbestandtheils als eines primären Alkohols mit zwei Aethylenbindungen und kettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, sowie seine Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ klar gestellt, Resultate, die von allen späteren Untersuchungen lediglich bestätigt worden sind. Als sich später die Identität dieses Alkohols mit einem Bestandtheil des indischen Orasöls, dem sogenannten Geraniumöl des Handels, herausstellte, machten J. Bertram und Gildemeister in dem Journal für praktische Chemie[3]) wiederholt den Vorschlag, den Namen Rhodinol durch Geraniol zu ersetzen.

Gegen diesen Vorschlag habe ich in derselben Zeitschrift[4]) das bei wissenschaftlichen Arbeiten stets anerkannte Recht der Namengebung seitens des Entdeckers geltend gemacht, das in dem gegebenen Falle umsomehr berechtigt war, als der Name Geraniol zuerst einem Bestandtheil des ätherischen Oels einer Pflanze gegeben wurde, die gar nicht den Geraniaceen, sondern einer Graminee angehörte und überdiess die minderwerthigen Geraniumöle des Handels von unbestimmter Abkunft bislang nur als Surrogate oder zur Verfälschung des echten Rosenöls gedient haben.

Unter solchen Umständen halte ich den Namen Rhodinol, von Rosen abstammend, aufrecht als die zweckmässigste und seiner Herkunft entsprechende Benennung des flüssigen Hauptbestandtheils des echten Rosenöls.

Völlig unzulässig aber ist es, wenn Tiemann und Schmidt[5]) in ihrer Arbeit über die Citronellalreihe dem Hauptbestandtheil des Rosenöls den Namen Rhodinol entfremden, um ihn auf einen

[1]) Diese Berichte 29, 928.

[2]) Dissertation, vollständig im Archiv der Pharmacie 229. Im Auszug diese Berichte 24, 4205, während eine vorläufige Mittheilung bereits im Bd. 23, 3554, erschien.

[3]) [2], 49, 185; [2], 53, 225.

[4]) [2], 56, 515. [5]) a. a. O.

Körper von anderer Zusammensetzung, $C_{10}H_{20}O$, *l*-Citronellol, zu übertragen, der nur in geringerer und wechselnder Menge im Rosenöl vorkommt.

Ich darf wohl hoffen, dass vorstehende Bemerkungen genügen werden, um das Recht der ersten, grundlegenden, chemischen Untersuchung des Rosenöls auf den Namen Rhodinol zu wahren, der keiner anderen Verbindung als dem flüssigen Hauptbestandtheil des echten Rosenöls, $C_{10}H_{18}O$, beigelegt werden darf.

Breslau, pharmaceutisches Institut der Universität.

---

4. Alex. Naumann: Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Januar.)

Unter dieser Ueberschrift hat neuerdings N. Menschütkin[1]) auf thatsächliche Beziehungen zwischen Structur und Siedepunkten aufmerksam gemacht, die ich im Wesentlichen bereits 1874 hervorgehoben habe in zwei Mittheilungen[2]): »Zur Erklärung von Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper« und »Ueber den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt«. Der ungefähre Inhalt sei durch die Wiedergabe von zwei Sätzen gekennzeichnet: »Die einfache Kette bedingt den höchsten Siedepunkt, und je mehr sich die gegebenen nämlichen Atome in Seitenketten verzweigen, um so niedriger liegt der Siedepunkt.« »Je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischem Charakter und sonst übereinstimmender Structur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger liegt der Siedepunkt.«

Selbstverständlich stand mir zu jener Zeit eine geringere Anzahl von Beispielen zur Verfügung. Aber in dem seitherigen Zuwachs an isomeren Gliedern von je derselben atomistischen Molekularformel und gleichem chemischem Charakter ist mir keines aufgefallen, das im Widerspruch stände mit den damals nachgewiesenen Regelmässigkeiten. Als Belege waren aufgeführt worden: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone, gemischte Aether und zusammengesetzte Aether (Ester).

Giessen, den 5. Januar 1898.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2784—2791.

[2]) Alex. Naumann, diese Berichte 7, 173—178 und 206—210. Die erste Mittheilung auch in Alex. Naumann, Lehr- und Hand-Buch der Thermochemie S. 167.

5. Georg Pinkus: Ueber die Einwirkung von Benzhydrazid auf Glucose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

Unter dem Namen Benzosazone hat E. Davidis[1]) eine Klasse von Körpern beschrieben, welche aus Benzhydrazid und Zucker in alkalischer Lösung entstehen, und welche auf ein Molekül des Zuckers vier Moleküle des Hydrazids enthalten sollen. Die Entstehung solcher Producte würde eine sehr weitgehende Oxydation des Zuckermoleküls voraussetzen und in gewissem Widerspruch mit der in so vielen Fällen genau studirten Bildung der Phenylosazone stehen. Die hierdurch veranlassten Zweifel an der Richtigkeit der von Davidis gegebenen Interpretation seiner Versuche wurden noch verstärkt durch den Umstand, dass er die Reaction zwischen Zucker und dem Hydrazid in alkalischer Lösung bei hoher Temperatur sich vollziehen liess, während man bei der Darstellung der Phenylosazone bekanntlich neutrale oder essigsaure Lösungen verwendet. Es lag desshalb die Vermuthung nahe, dass bei dem Versuche von Davidis die Glucose durch das Alkali zunächst zersetzt werde, und dass dann aus den Spaltungsproducten durch die Wirkung des Benzoylhydrazins normale Osazone entstanden seien.

Die Wiederholung der Versuche von Davidis, welche ich auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer begann, hat diesen Schluss durchaus bestätigt.

Das vermeintliche Glucosebenzosazon von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH.OH \\ C:N.NH.CO.C_6H_5 \\ C:N.NH.CO.C_6H_5 \\ C:N.NH.CO.C_6H_5 \\ CH:N.NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

ist nämlich nichts anderes, als ein Gemisch von den Benzoylosazonen des Glyoxals und des Methylglyoxals,

$$\begin{array}{l} CH:N.NH.CO.C_6H_5 \\ CH:N.NH.CO.C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH:N.NH.CO.C_6H_5 \\ CH:N.NH.CO.C_6H_5, \end{array}$$

welche sich durch heissen Alkohol von einander trennen lassen.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2310.

Ich habe beide Producte, welche bisher nicht bekannt sind, synthetisch aus Glyoxal und Methylglyoxal dargestellt und mit den Producten aus Glucose identificirt. Ferner konnte ich das Methylglyoxalbenzoylosazon durch Phenylhydrazin in das entsprechende, längst bekannte Phenylosazon[1]) umwandeln, und endlich ist es noch gelungen, aus Glucose und Phenylhydrazin in alkalischer Lösung dieses Methylglyoxalphenylosazon zu erhalten.

Das Methylglyoxal ist bisher unter den Spaltungsproducten von Glucose durch Alkali noch nicht beobachtet worden und auch im vorliegenden Falle scheint es nicht der Wirkung des Alkalis allein seine Entstehung zu verdanken. Wenigstens ist es mir nicht gelungen, in einer durch Alkali zersetzten Zuckerlösung durch nachherigen Zusatz von Phenylhydrazin fertig gebildetes Methylglyoxal nachzuweisen. Die Gegenwart eines Hydrazins im Augenblicke der Spaltung scheint demnach für den Verlauf der Reaction von entscheidender Bedeutung zu sein.

Für die Erklärung des Auftretens von Methylglyoxal lassen sich die beiden schon bekannten Spaltungsproducte von Glucose mit Alkali, die Milchsäure und das Acetol[2]) heranziehen.

Die nächstliegende Annahme ist wohl die, dass die Glucose sich in zwei Moleküle Glycerinaldehyd spalte und dieser sich weiter über Methylglyoxal als Zwischenproduct in Milchsäure verwandle:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3.$$

$$CH_2(OH).CH(OH).COH - H_2O = CH_3.CO.COH, \text{ (Methylglyoxal).}$$

$$CH_3.CO.COH + H_2O = CH_3.CH(OH).COOH, \text{ (Milchsäure).}$$

Die Aufgabe des Hydrazins wäre es, das Methylglyoxal durch die Bildung des schwer löslichen Osazons der weiteren Wirkung des Alkalis zu entziehen. In der That giebt sowohl rohe, aus Glycerin mit Brom und Soda[3]) dargestellte Glycerose wie auch reines Dioxyaceton[4]), welches ich der Güte des Hrn. Piloty verdanke, beim Erwärmen in saurer Lösung viel Methylglyoxal[5]). Aber diese Umwandlung findet in alkalischer Lösung nur in sehr geringem Maasse statt, während Davidis' Reaction nur bei Gegenwart von Alkali vor sich geht, und dadurch verliert die eben erwähnte Annahme der intermediären Bildung von Glycerinaldehyd bedeutend an Wahrscheinlichkeit.

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 20, 2543.

[2]) Emmerling und Loges, diese Berichte 14, 1005; 16, 837.

[3]) Diese Berichte 20, 3384. [4]) Piloty, diese Berichte 30, 3164.

[5]) Diese leichte Bildung von Methylglyoxal war es wohl auch, welche Fischer und Tafel (diese Berichte 20, 3386) veranlassten, für die Darstellung von Glycerosazon aus Glycerose ausdrücklich jedes Erhitzen zu vermeiden, obgleich dadurch der Process 8 Tage beansprucht.

Nimmt man dagegen als primäres Product das Acetol,

$$CH_3.CO.CH_2.OH,$$

an, so ist die Bildung von Methylglyoxalosazon ein der Glucosazonbildung aus Fructose ganz analoger Oxydationsprocess.

Zu Gunsten dieser letzteren Anschauung sprechen 2 Versuche, welche ergaben erstens, dass Benzhydrazid ebenso wie das Phenylhydrazin [1]) die Fähigkeit besitzt, das Acetol unter Osazonbildung zu oxydiren und zweitens, dass die Abscheidung des Methylglyoxalbenzosazons in alkalischer Lösung bei weitem reichlicher und schneller eintritt, als in essigsaurer.

Bei dieser Gelegenheit ist es auch gelungen, das von Laubmann [1]) als Oel beschriebene Acetolphenylhydrazon krystallisirt zu gewinnen.

Glucose und Benzhydrazid.

Nach Davidis' Vorschrift wurden 10 g Glucose in 5 L Wasser mit 35 g Benzhydrazid und 200 Tropfen (13 g) Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.23 auf dem Wasserbade erwärmt. Als die Flüssigkeit hellroth geworden war, wozu 1—2 Stunden erforderlich waren, liess man erkalten. Geruch nach Ammoniak wurde nicht wahrgenommen. Nach 24 Stunden hatten sich 5—6 g eines braunen glitzernden Krystallpulvers abgeschieden. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, und mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen, bis der letztere nur noch schwach gelb gefärbt ablief (200 ccm). Der Rückstand wurde 2—3-mal mit je 2 L Alkohol je 1 Stunde lang ausgekocht und vom Ungelösten heiss filtrirt.

Die Menge des auf dem Filter gebliebenen unlöslichen Rückstandes betrug 1.2 g. Er wurde bei 100° getrocknet und direct analysirt.

$C_{16}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.
Gef. » 65.4, » 5.15, » 18.35.

Da die Analyse einen Mindergehalt von 0.7 pCt. Stickstoff ergab, wurde 1 g feingepulvert in 2 L Wasser suspendirt, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und mit Essigsäure angesäuert. Dabei fiel der Körper in fast farblosen, mikroskopischen Nädelchen aus. Die Analyse ergab, dass eine Reinigung nicht eingetreten war. Die Substanz enthielt jetzt Spuren von Asche.

$C_{16}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.
Gef. » 65.0, » 5.1, » 18.3.

Sie ist fast unlöslich in den üblichen Solventien. Beim Erhitzen im Paraffinbade beginnt sie über 300° zu sintern und zersetzt sich völlig gegen 360°.

[1]) Laubmann, Ann. d. Chem. 243, 248.

Zum Vergleiche wurde die Verbindung von

Glyoxal mit Benzhydrazid

dargestellt: 1 g Glyoxalnatriumbisulfit wurde mit 5 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, mit 10 ccm gesättigter Natriumacetlösung und 200 ccm Wasser versetzt und nach Zusatz von 1 g Benzhydrazid 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit trübte sich schon nach 5 Minuten und war bald völlig von einer farblosen lockeren Krystallmasse erfüllt. Nach dem Filtriren wurde die Substanz bei 100° zur Analyse getrocknet. Die Reaction verlief quantitativ.

$C_{16}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 65.3, H 4.8, N 19.0.
Gef. » 65.0, » 4.9, » 18.9.

Die Eigenschaften waren dieselben, wie bei dem aus Glucose erhaltenen Benzosazon. Nur der Zersetzungspunkt des synthetischen lag etwa 20° höher, bei 380°, was aber wohl auf seine grössere Reinheit zurückzuführen ist.

Die vom ungelösten Glyoxalbenzoylosazon abfiltrirten, heissen, alkoholischen Auszüge wurden 12 Stunden stehen gelassen, vom ausgeschiedenen Pulver, welches noch ein Gemenge der beiden Osazone darstellt und zur Trennung noch einmal wie das Rohproduct behandelt werden kann, abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Das hieraus krystallisirte Product wurde mit 250 Theilen absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich die gelöste Substanz in flimmernden Blättchen vom Schmp. 251—252° ab. War der Schmelzpunkt noch höher, so musste das Auskochen mit 250 Theilen Alkohol wiederholt werden. Die eingedampften Mutterlaugen gaben eine zweite, ebenso reine Krystallisation. Für die Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2, N 18.2.
Gef. » 65.9, » 5.5, » 18.0.

Der Körper schmilzt bei 251°—252° unter völliger Zersetzung. Er ist fast unlöslich in Wasser; von siedendem Alkohol erfordert er etwa 400 Theile, doppelt so viel von heissem Aceton. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen lancettförmigen Blättchen, ähnlich, aber kleiner, aus Aceton. In verdünnter Natronlauge löst er sich leicht mit hellgelber Farbe und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol durch Gefrierpunktserniedrigung ergab den Werth 286 statt des berechneten 308.

In bei weitem grösserer Menge entstand der Körper aus Glycerose.

Glycerose und Benzhydrazid.

50 ccm einer neutralen Glyceroselösung, die nach E. Fischer und Tafel[1]) aus Glycerin mit Brom und Soda hergestellt war und etwa 0.5 g Glycerose enthielt, wurde mit 1.5 g Benzhydrazid und 2 ccm 50-procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Sehr bald begann sich die Flüssigkeit zu trüben; das ausfallende Product war fast farblos. Seine Menge betrug nach 10-stündigem Erhitzen 1.5 g. Es wurde abfiltrirt und, wie oben angegeben, durch Auskochen mit einer ungenügenden Menge Alkohol (250 Theile) und Sammeln der leichtest löslichen Fractionen gereinigt. Durch Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeit und Elementaranalyse wurde es mit dem oben erhaltenen Körper identificirt.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2.
Gef. » 66.0, » 5.4.

Methylglyoxal und Benzhydrazid.

2 g Methylglyoxalnatriumbisulfit[2]) wurden mit 10 ccm Wasser und 2 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Soda fast neutralisirt, mit Natriumacetat versetzt, und, nach dem Verdünnen auf 200 ccm, mit 2 g Benzhydrazid auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt; das Product wurde abfiltrirt und durch Auskochen mit 250 Theilen Alkohol gereinigt.

$C_{17}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 66.2, H 5.2.
Gef. » 66.0, » 5.5.

Nitrosoaceton selbst gab den gleichen Körper.

Verwandlung des Methylglyoxalbenzoylosazons in Methylglyoxalphenylosazon.

Erwärmt man 1 g des Methylglyoxalbenzoylosazons mit 7 g reinem Phenylhydrazin über freier Flamme vorsichtig, so erfolgt klare Lösung. Sie wurde noch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann mit 7 ccm 50-proc. Essigsäure versetzt. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Eingiessen in 100 ccm Wasser noch vermehrte. Die Emulsion wurde bis zum Zusammenballen des Niederschlages geschüttelt, filtrirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Die Analyse des so gewonnenen Productes gab stets 1 pCt. zu viel Kohlenstoff. Erst nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (60 Vol. Alkohol, 40 Vol. Wasser) wurden richtige Zahlen gefunden. Die Substanz wurde im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.5, H 6.35.
Gef. » 71.3, » 6.5.

[1]) Diese Berichte 20, 3384.
[2]) Diese Berichte 20, 2543.

Sie zeigt denselben Schmelzpunkt 148° wie ein Präparat, welches zum Vergleich aus Methylglyoxal dargestellt war, während v. Pechmann 145° angiebt.

Dasselbe Methylglyoxalosazon entstand aus

Glucose und Phenylhydrazin

in alkalischer Lösung. 16 g Glucose, 4 L Wasser, 20 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1.23 und 40 g Phenylhydrazin wurden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Temperatur stieg dabei bis 90°. Dann wurde abgekühlt und nachdem das ausgeschiedene Osazon durch anhaltendes Schütteln zusammengeballt war, filtrirt. Der Rückstand stellte eine braune klebrige Masse dar, die nach dem Verreiben mit 20 ccm Benzol und Absaugen der Mutterlauge eine schwach gelbe Substanz hinterliess vom Gewichte 4.2 g. Nach dem Umkrystallisiren aus 20 ccm Benzol erhielt man 2.4 g in undeutlichen Krystallen vom selben Schmelzpunkt wie vorhin (148°), die ebenfalls 1 pCt. Kohlenstoff zu viel enthielten.

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. C 71.5, H 6.35.
Gef. » 72.5, » 6.6.

Bildung von Methylglyoxal aus Dioxyaceton.

1 g krystallisirtes Dioxyaceton[1]), $CH_2(OH).CO.CH_2.OH$, wurde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und die Lösung destillirt. Nach dem Eindampfen auf die Hälfte wurde mit Wasser aufgefüllt und weiter destillirt. Das Destillat gab mit Phenylhydrazin sofort einen öligen Niederschlag, der schnell erstarrte. Er schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 148° und war völlig identisch mit Methylglyoxalphenylosazon.

Acetolphenylhydrazon, $\begin{matrix} CH_3.C.CH_2.OH \\ \ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{matrix}$.

Eine Lösung von Acetol, die nach der Vorschrift von Emmerling und Loges durch Destillation von Glucose mit festem Aetzkali hergestellt war, wurde bei Zimmertemperatur mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin versetzt. Das Hydrazon fiel als hellgelbes Oel aus, welches beim Umschütteln erstarrte. Die feste Masse wurde filtrirt und aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper bildet dicke glänzende Krystalle vom Schmp. 100—102°. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol.

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. C 65.85, H 7.3.
Gef. » 65.6, » 7.4.

---

[1]) Piloty, diese Berichte 30, 3164.

Bildung von Methylglyoxalbenzosazon aus Acetol.

10 ccm rohe Acetollösung (s. oben) wurden mit 40 ccm Wasser und 1 g Benzhydrazid versetzt und letzteres durch Erwärmen gelöst. Die Flüssigkeit wurde in 2 Theile getheilt und der eine durch Zusatz von 3 Tropfen 45-proc. Natronlauge alkalisch gemacht, der andere mit 0.5 ccm 50-proc. Essigsäure angesäuert. Nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich aus der noch immer alkalischen Lösung 0 2 g Methylglyoxalbenzosazon abgeschieden, aus der essigsauren nur 0.05 g. Beide zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 252°.

6. C. Harries: Ueber die Aufspaltung des Sylvans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal. Untersuchungen über Bestandtheile des Buchentheers. I.

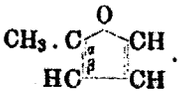
[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aus dem leichtflüchtigen Antheil der Theeröle von Pinus sylvestris hat Atterberg[1]) vor längerer Zeit einen Körper isolirt, für welchen er die Formel C_5H_6O aufstellte. Er erkannte ihn als Methylfuran und legte ihm den Namen »Sylvan« bei.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Zuckeröle haben E. Fischer und Laycock[2]) die Mittheilung gemacht, dass auch Dimethylfuran und höher methylirte Furane im Vorlauf des Holztheers enthalten sind.

Ich habe nun gefunden, dass der Körper, den Atterberg wahrscheinlich unter den Händen gehabt hat, auch aus dem von 60—70° siedenden Bestandtheil des Buchentheerkreosots gewonnen werden kann. Die Theorie lässt zwei isomere Monomethylfurane voraussehen, ein α- und ein β-Methylfuran. Durch die später beschriebene Aufspaltung zum Aldehyd der Lävulinsäure ist die Constitution des Sylvans erklärt, es ist das α-Methylfuran.

α-Methylfuran, C_5H_6O = 

Folgendes Verfahren hat sich für die Isolirung dieser Substanz als geeignet erwiesen. Der bis 70° siedende Vorlauf des Buchentheeröles, 150 kg Theer lieferten ca. 10 kg davon, wird zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfit erschöpfend behandelt,

[1]) Diese Berichte 13, 879. [2]) Diese Berichte 22, 101.

wozu bei 10 kg etwa 12 kg einer 40-procentigen Lösung erforderlich sind. Dann wird der übrig bleibende Antheil, um die Säuren zu entfernen, mit etwa 10 kg einer 10-procentigen Natronlauge geschüttelt, der Rückstand mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es verbleiben etwa 5 kg einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Nun wird vermittelst eines 15-kugligen Le Bel'schen Colonnenapparates fractionirt, dabei gehen unter 60° etwa 1.2 kg, von 60—70° 1.4 kg und oberhalb 70° die andere Menge, ca. 2.4 kg, über.

Die von 60—70° siedenden Oele enthalten das Sylvan, sind aber, wie schon Atterberg angiebt, selbst durch oft wiederholte fractionirte Destillation nicht zu trennen. Nun sind in dieser Fraction ausser dem Methylfuran auch Säureester und Acetylenderivate enthalten. Atterberg hat das Sylvan, um es zu reinigen, über metallischem Natrium destillirt. Ich beobachtete, dass dieses Metall zunächst nur träge auf die von 60—70° siedende Fraction einwirkt; in Folge dessen schien die Destillation über Natrium an sich nicht zu genügen, um die mit demselben reagirenden Bestandtheile herauszuschaffen. Kocht man die Fraction 60—70° mit einem Ueberschuss an Natrium auf dem Wasserbade am Rückflusskühler längere Zeit, so findet allmählich eine immer lebhafter werdende Einwirkung statt; es scheiden sich grosse Mengen von braunen festen Natriumverbindungen, Natracetessigester, Natracetylene u. s. w., aus. Destillirt man dann das unangegriffene Oel über den festen Bestandtheilen auf dem Wasserbade ab und wiederholt das Kochen mit Natrium mehrfach, so findet man schliesslich einen Punkt, wo das Natrium auch nach längerem Kochen blank und die Flüssigkeit farblos bleibt. Um 500 g Rohöl erschöpfend zu behandeln, habe ich bei 15-stündigem Kochen im Durchschnitt 50 g Natrium verbraucht; die geringste Menge war 30 g, die grösste 100 g. Man gewinnt bei Anwendung von 30 g Natrium etwa 350 g eines farblosen Liquidums. Nunmehr wird abermals im Colonnenapparat fractionirt, und hierbei ergiebt sich das überraschende Resultat, dass der Siedepunkt des Oeles fast constant ist; die grösste Partie (gegen 300 g) siedet bei 65° unter 759 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf), ein kleiner Teil von 62—64° und ebenso wenig von 66—68°. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass es bei Destillationen mit der Le Bel'schen Colonne ausserordentlich auf Innehaltung gleicher Temperatur — man umgiebt den ganzen Apparat zweckmässig mit einem gleich hohen Schutzmantel — und langsames tropfenweises Destilliren ankommt.

Atterberg hat für sein Sylvan den Sdp. 63.5° angegeben; er hat folgende analytischen Belege mitgetheilt:

Ber. für C_5H_6O.	Sdp. 59—60°,	63—63.5°,	63.5—64°.
Proc. C 73.17.	Gef. 72.04,	73.50,	74.71.
» H 7.32.	9.02,	8.78,	8.32.

Man bemerkt in denselben mit steigendem Siedepunkt eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes. Ich habe folgende Zahlen bestimmt, welche mir anzuzeigen scheinen, dass ich ein reineres Product unter den Händen hatte:

I. 0.2738 g Sbst.: 0.73 g CO_2, 0.204 g H_2O.
II. 0.2814 g Sbst.: 0.749 g CO_2, 0.2118 g H_2O.

Ber. für C_5H_6O.		Sdp. 65°.
Proc.	C 73.17,	H 7.32.
Gef. »	I. 72.71, II. 72.59,	I. 8.27, II. 8.36.

Es fällt auf, dass auch bei meinen Analysen der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Dieser Umstand lässt sich vielleicht auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes zurückführen. Die Menge desselben kann aber nur gering sein, da bei der später beschriebenen Analyse des Sylvans durch Aufspaltung mit verdünnter Salzsäure kein kohlenwasserstoffartiger Körper als Rückstand beobachtet werden konnte. Das spec. Gew. fand Atterberg zu 0.887; ich bestimmte dasselbe zu 0.827 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°. Im Uebrigen kann ich die Angaben Atterberg's über die Eigenschaften des Sylvans bestätigen. Es ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche sich bei 24-stündigem Stehen hellgelb färbt. Diese gelbe Farbe kann man durch Zusatz einer ganz geringen Menge alkoholischer Salzsäure sofort entfernen. Mit rauchender Salzsäure geht es dagegen alsbald in tiefbraune harzartige Producte über; ebenso verhält es sich gegen concentrirte Natronlauge. Ein festes Additionsproduct von Salzsäure konnte ich nicht gewinnen. Einen mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es smaragdgrün.

Analyse des Sylvans durch Aufspaltung mittels verdünnter wässriger Salzsäure.

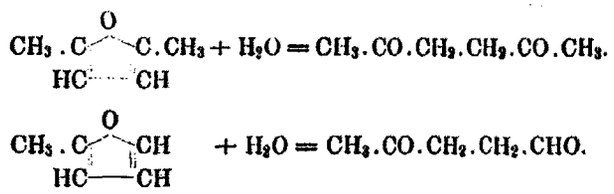
Paal[1]) und Dietrich haben gezeigt, dass symmetrisches Dimethylfuran beim Erhitzen mit ganz verdünnter, wässriger Salzsäure im Rohr auf 170° zu Acetonylaceton aufgespalten wird.

Diese Methode wandten E. Fischer[2]) und Laycock zur Analyse des Zuckeröls an; sie erhitzten die um 94° siedende, von Ketonen und Säuren befreite und mit Natrium behandelte Fraction mit ganz verdünnter Salzsäure auf 170° und filtrirten von unangegriffenen Oelen. Aus der wässrigen Lösung konnten sie das Acetonylaceton durch Kaliumcarbonat abscheiden. Laycock[3]) hat dann später noch die um 115° siedenden Oele auf gleiche Weise untersucht und dabei das Methylacetonylaceton entdeckt.

---

[1]) Diese Berichte 20, 1085. [2]) loc. cit.
[3]) Ann. d. Chem. 258, 230.

Wenn das Dimethylfuran Acetonylaceton liefert, muss das Methylfuran bei analoger Behandlung einen Körper, der die Eigenschaften eines Ketoaldehyds besitzt, ergeben:



Zunächst bestimmte ich die Grenztemperatur für die Aufspaltung des Sylvans mit angesäuertem Wasser. Dabei ergab sich, dass dasselbe bei 170°, der von Paal für das Dimethylfuran gewählten Temperatur, vollständig zersetzt wird. Die Einwirkung beginnt bei 105° und verläuft bei 120° quantitativ. Ueber 130° treten grössere Zersetzungen ein. Hierbei möchte ich hervorheben, dass mir der von E. Fischer beschriebene Schüttelofen für Einschlussröhren grosse Dienste geleistet hat; denn während 10 g Sylvan mit 30 g durch Salzsäure angesäuertem Wasser ohne Schütteln 24 Stunden auf 120° erhitzt, noch nicht vollständig umgesetzt waren und kaum 2 g davon in Lösung gingen, benöthigte ich beim Erhitzen der nicht mit einander mischbaren Flüssigkeiten unter Schütteln bei sonst gleicher Behandlung nur 12 Stunden, um eine vollständige Veränderung des Sylvans zu erzielen. Hierbei gingen 5.5 g in Lösung und 4.5 g wurden in ein schweres, hellbraunes, in Wasser zu Boden sinkendes Oel verwandelt. Sowohl die in Lösung gegangenen wie die vom Wasser nicht aufgenommenen Antheile besitzen die Eigenschaften der Aldehyde, indem sie Fehling'sche Flüssigkeit stark reduciren und sich dadurch charakteristisch erweisen, dass sie mit Ammoniak und Essigsäure gekocht einen mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn stark kirschroth färben. Sie zeigen also die bekannte Pyrrolreaction an, woraus man schliessen kann, dass in den Aufspaltungsproducten die Gruppe

C . CO . C . C . CHO

intact erhalten ist.

Bei weiterer Bearbeitung zeigte es sich aber, dass sowohl der in Lösung gegangene Antheil, den man durch Natriumsulfat aussalzen kann, als der von Wasser nicht aufgenommene bereits Condensationsproducte des Pentanonals sind, welch' letzteres sich bei dieser Methode nur in kleiner Menge bildet. Die Untersuchung dieses Theiles der Aufspaltungsproducte ist noch nicht abgeschlossen worden.

Für die Isolirung des Aldehyds der Lävulinsäure hat sich folgendes Verfahren als brauchbarer erwiesen.

Aufspaltung des Sylvans mit absolut methylalkoholischer Salzsäure.

Lävulinmethylal, $C_7H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH<^{OCH_3}_{OCH_3}$.

Viel leichter nämlich als durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser wird das Sylvan durch verdünnte, absolut methylalkoholische Salzsäure umgewandelt. Schwefelsäure wirkt viel langsamer. Lässt man eine solche Lösung nur einen Tag bei Zimmertemperatur stehen, so bemerkt man eine Veränderung, indem eine Probe davon, in geeigneter Weise behandelt, deutliche Reduction von Fehling'scher Flüssigkeit und die Pyrrolreaction anzeigt.

Schneller geht die Aufspaltung beim Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vor sich. Beim Erhitzen im Rohr über 120° verharzt die Substanz. Das Product, welches man bei dieser Methode erhält, ist aber nicht der freie Aldehyd, sondern sein Methylalderivat. Diese Reaction ist wohl so zu erklären, dass die kleinen Mengen Wasser, welche auch dem absoluten Methylalkohol anhaften, unter dem Einfluss der Salzsäure zunächst aufspaltend einwirken und der Aldehyd in statu nascendi durch den Methylalkohol acetalisirt wird. Die regenerirten kleinen Mengen Wasser können nun von Neuem mit dem noch unangegriffenen Sylvan in Wechselwirkung treten.

Dieser Vorgang wird in folgenden Formeln wiedergegeben:

I. 

$+ H_2O(HCl) = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO.$

II. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO + 2OH.CH_3(HCl)$
$= CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(OCH_3)_2 + H_2O.$

500 g Sylvan werden in 1500 ccm Methylalkohol gelöst, dazu ca. 20 g einer frisch bereiteten, 80-proc., methylalkoholischen Salzsäure gegeben, und diese Mischung ca. 24 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Man thut gut, den Kühler wegen der Flüchtigkeit des Sylvans oben zu verstopfen, doch muss man dann von Zeit zu Zeit den Stopfen etwas lüften, damit das sich nebenbei bildende Chlormethyl entweichen kann. Die dunkelbraune Lösung wird nun unter Kühlung in das halbe Volumen Wasser gegossen, mit Kaliumcarbonat entsäuert und getrocknet. Dann wird der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt, der Rückstand nochmals mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Die Ausbeute an Rohöl beträgt ca. 80 pCt. Man beobachtet 2 Fractionen: bei 10 mm Druck destillirt eine leichtbewegliche Flüssigkeit von 60—110°, das Lävulinmethylal, dann steigt das Thermometer schnell bis 180°, und nun

gehen bis 220° dickflüssige Oele, welche auch noch acetalartigen Charakter besitzen, über. Dieselben sind vielleicht Polymerisations- oder Condensations-Producte des Lävulinacetals.

Die Fraction von 60—110° lässt sich leicht reinigen; bei zweimaligem Fractioniren erhält man einen durchaus constanten Siedepunkt und eine wasserklare, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlich brenzlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 17 mm Druck bei 87—88°, unter 13 mm bei 79—80°. Das spec. Gewicht ist 0.9684 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°. Das Methylal ist reichlich in kaltem Wasser löslich, 1 g wird von ca. 6 g vollständig bei Siedehitze aufgenommen; mit Alkohol, Aether etc. ist es in jedem Verhältniss mischbar. Beim Kochen mit Alkalien bleibt es fast ganz unangegriffen; so erklärt es sich, dass Fehling'sche Flüssigkeit bei starkem Kochen erst nach längerer Zeit schwach reducirt wird. Ammoniakalische Silberlösung liefert dagegen schon in der Kälte einen Silberspiegel. Die Substanz ist mit Wasserdampf leicht flüchtig, die Condensationsproducte dagegen viel schwerer.

0.2608 g Sbst. (bei 79—80° unter 13 mm sied. Oel): 0.2267 H_2O, 0.5514 CO_2.

$C_7H_{14}O_3$. Ber. C 57.53, H 9.59.

Gef. » 57.66, » 9.65.

Das Methylal liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin ein öliges Hydrazon, welches bei mehrtägigem Stehen krystallisirt, aber dabei in das später zu beschreibende Phenylmethyldihydropyridazin vom Schmp. 197° übergeht.

Das Oxim ist ebenfalls bisher nur als Oel erhalten worden.

Beim Stehen mit geringen Mengen einer Säure polymerisirt es sich und geht dabei in ein bei 180—220° im Vacuum siedendes, in Wasser unlösliches Oel über: dasselbe, welches oben schon erwähnt ist. Durch Behandlung des Körpers mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in ätherischer Lösung gewinnt man einen festen gelben Körper, der noch nicht näher untersucht wurde.

Alkalische Permanganatlösung oxydirt sofort unter Bildung von Braunstein.

Nimmt man das Methylal in Wasser auf und versetzt mit alkalischer Bromlösung, so bemerkt man alsbald die Abscheidung von Bromoform. Ich habe diese Reaction, die allem Anschein nach ganz glatt verläuft, genauer untersucht, doch bis jetzt das Endproduct, welches nach folgender Gleichung entstehen und das Methylal des Halbaldehyds der Bernsteinsäure sein sollte, nicht in reinem Zustande isoliren können:

$$(CH_3O)_2CH.CH_2.CH_2.CO.\begin{vmatrix}CH_3\\NaO\\Br\end{vmatrix} = (CH_3O)_2CH.CH_2.CH_2.COONa + CHBr_3.$$

Ich hoffe darüber bald Näheres berichten zu können.

Lävulinacetal, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Dasselbe entsteht beim Kochen des Sylvans in absolut alkoholischer Lösung unter den vorhin geschilderten Versuchsbedingungen, doch geht die Bildung dieses Körpers nicht so glatt von statten, auch die Ausbeute ist schlechter. Der Siedepunkt liegt unter 11—12 mm Druck bei 92—93°. Es ist farblos, stark lichtbrechend, von angenehmem Geruch, in Wasser viel schwerer löslich, als das Methylal, und wird demgemäss zum freien Aldehyd viel schwerer verseift als dieses. Ich habe deshalb das Methylal zur weiteren Bearbeitung vorgezogen.

Lävulinaldehyd, Pentanonal, $C_5H_8O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$. Das Methylal wird nur in geringem Maasse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure angegriffen. Mit sehr verdünnter Salzsäure geht die Verseifung indessen leicht von statten:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(OCH_3)_2 + H_2O(HCl) = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO + 2OH.CH_3.$$

10 g Methylal werden in 60 ccm Wasser heiss gelöst, dazu 3 g einer 40-procentigen Salzsäure gegeben und diese Mischung am Rückflusskühler 10 Minuten tüchtig gekocht. War das Ausgangsmaterial rein, so tritt kaum eine Färbung ein, bei Anwesenheit geringer Quantitäten von Polymerisationsproducten beobachtet man eine Gelb- oder Braun-Färbung. Nach dem Kochen wird schnell abgekühlt und von kleinen Mengen in Wasser unlöslicher Oele filtrirt. Neutralisirt man nun die farblose Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat, so wird dieselbe alsbald tiefroth, der Aldehyd condensirt sich, und es scheidet sich nur das Condensationsproduct als dickes rothes Oel ab; Calciumchlorid oder Natriumsulfat salzen nicht aus. Nun habe ich ermittelt, dass, wenn die Reactionsflüssigkeit nicht mit Kaliumcarbonat, sondern mit Natriumbicarbonat vorsichtig neutralisirt wird, hinterher der Aldehyd als farblose Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann. Hierbei gebraucht man aber noch die Vorsicht, die Lösung vorher mit absolutem Aether zu überschichten und bei jedesmaligem Zusatz des Kaliumcarbonats den frei werdenden Aldehyd damit auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, Ausbeute 4.5 g, welches im Vacuum unter 12 mm Druck bei 70°, unter 8.5 mm bei 66° (Thermometer ganz im Dampf) constant siedet. Unter gewöhnlichem Druck geht die Substanz, mit geringer Zersetzung, bei 186—188° über, und das Destillat färbt sich hellbraun. Das Pentanonal ist ein leicht bewegliches, absolut farbloses, lichtbrechendes Liquidum, von nicht unangenehm aldehydartigem, etwas stechenden Geruch. Es erstarrt noch nicht bei —21°. Das specifische Gewicht habe ich zu 1.0156 bei 16° ermittelt; das zugehörige Pentanonol, der Acetopropylalkohol, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, besitzt nach Lipp[1])

[1]) Diese Berichte 22, 1197.

das spec. Gewicht 1.01586 bei 0°. Der Lävulinaldehyd ist in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol, Aether mischbar; mit Wasserdampf ist er flüchtig. Fehling'sche Lösung reducirt er in der Kälte augenblicklich, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Mit concentrirter Natronlauge färbt er sich alsbald tiefbraun, mit concentrirter Schwefelsäure roth. Der Aldehyd greift die Haut stark an und ätzt dieselbe dunkelroth.

I. 0.1536 g des bei 66° bei 8.5 mm Druck siedenden Oeles gaben: 0.3376 CO_2, 0.1148 g H_2O.

II. 0.218 g Sbst.: 0.1639 g H_2O, 0.4752 g CO_2.

Ber. C 60.00, H 8.00.

Gef. I. 59.94, II. 59.60, I. 8.30, II. 8.35.

Das Pentanonal ist in reinem Zustande durchaus beständig und hält sich Wochen lang unverändert.

Oxydation des Lävulinaldehyds.

1 g Aldehyd wird mit 3—4 g frisch gefällten Silberoxyds und 20 g Wasser 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man bemerkt dabei starke Reduction des Silberoxyds, dann wird heiss filtrirt; aus dem Filtrate scheiden sich sofort reichliche Mengen eines in weissen Blättchen krystallisirenden Silbersalzes aus. Dieselben zeigen die Löslichkeitsverhältnisse des lävulinsauren Silbers in Wasser, welches Conrad[1]) bei 17° zu 1 : 150 bestimmt hat, indem sich 0.2574 g bei 17—18° in ca. 38—39 g Wasser lösen.

Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes. 0.1228 g Subst.: 0.0788 g AgCl.

Ber. für $C_5H_7O_3Ag$: Ag 48.43, gef. 48.29.

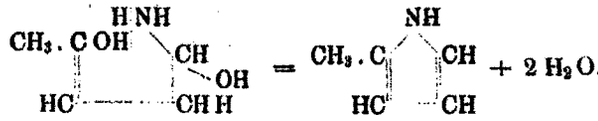
Zur weiteren Charakterisirung wurde das Silbersalz mit verdünnter Salzsäure entsilbert, das Filtrat eingeengt, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt; es schied sich das schöne, bei 108° schmelzende Phenylhydrazon der Lävulinsäure, welches E. Fischer[2]) beschrieben hat, aus.

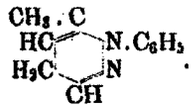
Verhalten des Pentanonals gegen Ammoniak.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Aldehyds unter Kühlen Ammoniakgas ein, so bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, der an sich die Pyrrolreaction nicht ergiebt. Derselbe ist wahrscheinlich das Aldehyd-Ammoniakadditionsproduct. Kocht man dasselbe in wässriger Lösung mit Essigsäure oder unterwirft man es der trocknen Destillation, so gewinnt man ein Oel vom Siedepunkt 147°, welches einen mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn stark kirschroth färbt und mit α-Methylpyrrol identisch ist. Die Reaction wird in folgender Gleichung ausgedrückt:

[1]) Diese Berichte 11, 2179. [2]) Ann. d. Chem. 236, 146.

I. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO + NH_3 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(OH)(NH_2)$.

II. 

Phenylmethyldihydropyridazin, $C_{11}H_{12}N_2$ =  .

Das Pentanonal bildet kein Dihydrazon, sondern geht mit 1 Mol. Phenylhydrazin gleich Ringschluss ein. Versetzt man die wässrige Lösung des Aldehyds mit essigsaurem Phenylhydrazin, so fällt ein gelbes Oel aus, das bei einigem Stehen fest wird. Man erhält dasselbe sofort in krystallinischem Zustand, wenn man dem Reactionsgemisch einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure zufügt. 1 g des Körpers lässt sich aus ungefähr 50—60 ccm siedenden absoluten Alkohols umkrystallisiren; er schiesst dann in feinen weichen Nadeln an, die bei 197° unter Aufschäumen schmelzen. In Wasser und Ligroïn ist er ganz unlöslich.

Analyse der, bei 105° getrockneten Substanz:

0.1968 g Sbst.: 0.1271 g H_2O, 0.5506 g CO_2.

0.1866 g Sbst.: 24.8 ccm N (14°, 775 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$.	Ber. C 76.74,	H 6.99,	N 16.27.
	Gef. » 76.30,	» 7.17,	» 16.01.

Der Körper besitzt basische Eigenschaften, indem er von Alkalien nicht, von Säuren aber leicht aufgenommen wird. Eine ätherische Lösung desselben liefert, mit Salzsäuregas behandelt, ein weisses krystallinisches Chlorhydrat. Lipp[1]) hat aus dem Acetopropylalkohol ein öliges Tetrahydrophenylmethylpyridazin erhalten, dem er folgende Formel beilegt:

Dioxim, $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH_2.CH:N.OH$.

Zu seiner Bereitung wird 1 g freier Aldehyd mit 1.4 g (2 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser vermischt. Dann versetzt man diese Mischung mit einer concentrirten Lösung von Pottasche und nimmt das sich oben abscheidende Oel in Aether auf. Dasselbe krystallisirt beim Trocknen im Vacuumexsiccator zu prächtigen

[1]) loc. cit.

weissen, sternförmig angeordneten, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Dieselben sind in heissem Benzol leicht, in Ligroïn und Petroläther unlöslich. Von Wasser, Natronlauge, Säuren wird das Oxim sehr leicht aufgenommen; es reducirt erst beim Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit.

Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz.

0.173 g Sbst.: 31.4 ccm N (18°, 766 mm).
0.2064 g Sbst.: 0.1446 g H_2O, 0.3464 g CO_2.

$C_5H_{10}N_2O_2$. Ber. N 21.53, C 46.16, H 7.70.
Gef. » 21.22, » 45.77, » 7.78.

Das Semicarbazon ist ebenso zu bereiten; es ist ebenfalls sehr leicht in Wasser, aber schwer in Aether löslich und krystallisirt schön.

Die Natriumbisulfitverbindung erhält man durch Schütteln des Aldehyds mit der auf 2 Mol. berechneten Menge Natriumbisulfitlösung. Man verdunstet im Vacuumexsiccator und krystallisirt den Rückstand aus 60-proc. Alkohol um. Der Körper schiesst daraus in schönen eisblumenartigen Gebilden an. Mit Ammoniak und Essigsäure gekocht färbt er einen mit Schwefelsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth.

Es lag nahe, die Reaction, welche den Lävulinaldehyd in so einfacher Weise ergeben hatte, zu verallgemeinern und vor allem das Furan selbst auf sein Verhalten dabei zu prüfen. Das Furan sollte, unter gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung behandelt, das Diacetal des längst gesuchten Dialdehyds der Bernsteinsäure liefern:

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup\!\!\diagdown \\ CH \quad CH \\ \| \qquad \| \\ CH-CH \end{array} + 4OH.CH_3 = \begin{array}{l} CH_2-CH<\begin{array}{l}OCH_3\\OCH_3\end{array} \\ CH_2-CH<\begin{array}{l}OCH_3\\OCH_3\end{array}\end{array} + H_2O.$$

Ich habe mir das Furan nach der im vorigen Jahre von Freundler[1]) mitgetheilten vortrefflichen Methode, durch Erhitzen von Brenzschleimsäure im Rohr auf 270°, dargestellt. Das Furan wird weit schwerer aufgespalten als das Sylvan, aber auch hier ist es mir gelungen, dieselbe Umwandlung zu bewirken. Ich habe ein Oel erhalten, welches nach dem Verseifen alle Eigenschaften eines Dialdehyds der Bernsteinsäure, Reduction von Fehling'scher Lösung und Pyrrolreaction beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure, anzeigt. Ich hoffe in Kurzem Näheres darüber berichten zu können.

---

[1]) Compt. rend. d. l'Acad. d. sc. 124, 1157—59.

Auch andere Furanderivate, wie das ebenfalls im Buchentheer vorkommende noch nicht beschriebene β-Methylfuran, weiter das Cumaron, dann auch das Cumalin, werde ich unter gleichen Gesichtspunkten bearbeiten.

---

7. Walter Beckh: Ueber einige Synthesen mit Chlorfumarsäureester.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Sowohl durch die Untersuchungen Michael's[1]) und Auwers'[2]) über die Condensation ungesättigter Säureester mit Natriummalonestern, wie auch durch die von Emery[3]) veröffentlichte Arbeit über Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf die letzteren wurde eine Anzahl von Synthesen gesättigter Polycarbonsäuren bekannt. Der Chlorfumarsäureester ist ebenfalls befähigt, ähnlich dem Chlorbernsteinsäureester, in Reaction zu treten. Auf diese Weise entsteht eine Reihe ungesättigter mehrbasischer Fettsäureester, von welchen sich einige unter dem Einfluss von Natriumäthylat zu cyclischen, partiell hydrirten Verbindungen condensiren lassen.

Aethenyltricarbonsäureester und Chlorfumarsäureester.

48 g Aethenyltricarbonsäureester, in der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst, wurden unter Kühlung mit einem Aequivalent Natriumäthylat versetzt, und sodann in einem dünnen Strahl 42 g Chlorfumarsäureester zugegossen. Unter bedeutender Erwärmung des Reactionsgemisches tritt sofortige Abscheidung von Chlornatrium ein. Nachdem zur Vervollständigung der Umsetzung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wird von der nun nahezu neutral reagirenden Flüssigkeit der grössere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Es scheidet sich hierbei ein schweres dunkelbraunes Oel ab. Dieses wird durch Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Aus dem klaren wässrigen Rückstand lässt sich durch Ansäuern und Ausäthern noch ein zweiter Syrup isoliren, welcher jedoch zum Unterschied vom Hauptproduct eine starke Eisenchloridreaction zeigt; auf diesen Körper soll weiter unten zurückgekommen werden. Das in

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 35, 349.
[2]) Diese Berichte 24, 307, 2887.
[3]) Diese Berichte 26, 365.
[4]) Diese Berichte 23, 3761.

den ersten ätherischen Auszügen enthaltene Hauptreactionsproduct wird nach dem Verdampfen des Aethers aus dem Oelbad im Vacuum fractionirt. Von einem nicht sehr bedeutenden Vorlauf abgesehen, geht der grösste Theil zwischen 210 und 235° bei 13 mm Druck über. (Temp. des Bades 255°.) Durch nochmalige Destillation erhält man das Rohproduct innerhalb 10° (225—235°) als hellgelbes dickes Liquidum von schwach grünlicher Fluorescenz. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Chlorfumarsäureesters. Wenn auch durch öfteres Fractioniren die scheinbar ganz reine, constant zwischen 229 und 231° siedende Substanz erhalten wurde, ergaben die Analysen dennoch stets einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, der jedoch wohl durch die leichte Zersetzung des Körpers auch im Vacuum zu erklären ist.

$C_{19}H_{28}O_{10}$. Ber. C 54.80, H 6.73.
Gef. » 54.39, 54.26, » 6.73, 6.75.

Die Constitution des entstandenen Butylenpentacarbonsäureesters geht aus der Bildungsreaction hervor.

$$\begin{array}{l} H_2\dot{C}.COOC_2H_5 \\ Na.\dot{C}=(COOC_2H_5)_2 \\ \qquad\qquad + Cl.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \ddot{C}.H \\ \qquad H_5.C_2OOC \end{array} = \begin{array}{l} H_2\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}=(COOC_2H_5)_2. \\ \dot{C}.COOC_2H_5 \\ H_5C_2OOC.\ddot{C}.H \end{array} + NaCl$$

Der Körper ist ein stark lichtbrechendes, zähflüssiges Oel von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, dagegen leicht mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform etc. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Eine Reihe von Versuchen zur Verseifung des Butylenpentacarbonsäureesters mit wässrigem oder alkoholischem Kali, um die hierbei zu erwartende Butylentetracarbonsäure zu isoliren, führten wegen der grossen Wasserlöslichkeit der letzteren und der hiermit verbundenen Schwierigkeit, sie ihren Lösungen durch Ausäthern zu entziehen, zu keinem günstigen Resultat. Am zweckmässigsten verseift man durch Kochen mit der äquivalenten Menge Barytlösung, Zerlegung des entstehenden Baryumsalzes mit Schwefelsäure etc. Es wurden auf diese Weise geringe Mengen einer vierbasischen Säure erhalten, welche aus ganz concentrirt-wässriger Lösung sich in Form eines krystallinisch erstarrenden Syrups abscheidet. Die Substanz schmilzt zwischen 173° und 176° und erzeugt mit Silber- und Blei-Salzen weisse Fällungen.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Butylenpentacarbonsäureester.

Wie schon oben angeführt, wurden durch Ansäuern und Ausäthern des zum Waschen des Butylenpentacarbonsäureesters ver-

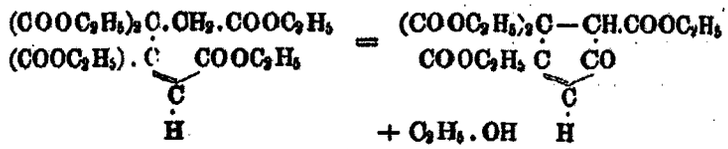
wandten Wassers geringe Mengen anderer Oele als Nebenproducte erhalten, welche sich von dem ersteren durch eine starke Eisenchloridreaction unterschieden. War einerseits die Wahrscheinlichkeit, dass diese durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlorfumarsäureester entstanden, also eventuell Oxalessigesterderivate seien, nicht ausgeschlossen, so musste doch auch die Möglichkeit einer inneren Condensation des Butylenpentacarbonsäureesters unter dem Einfluss geringer Mengen überschüssigen Natriumäthylats in Betracht gezogen werden. Da die auf obige Weise erhaltenen Producte auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren und daher nicht rein erhältlich waren, wurde der Versuch direct auf synthetischen Butylenpentacarbonsäureester ausgedehnt. Alkoholfreies Natriumäthylat in absolut ätherischer Lösung reagirt nur sehr wenig, besser verläuft die Reaction beim Kochen des Esters mit ganz wasserfreiem, ein Aequivalent Natrium enthaltendem Alkohol und am glattesten unter Anwendung höherer Temperaturen, ähnlich der v. Baeyer'schen Phloroglucintricarbonsäureestersynthese. 5 g des Esters wurden mit 0.28 g granulirtem Natrium (1 Aeq.) und wenigen Tropfen absolutem Alkohol im Oelbad langsam erwärmt. Nachdem das Natrium in Lösung gegangen und der überschüssige Alkohol vertrieben, wurde die Temperatur des Bades auf 120° gesteigert, wobei eine weitere Reaction und Alkoholabspaltung bemerkbar wird. Mit der Temperatur höher zu gehen, ist nicht rathsam wegen sonst leicht eintretender Dunkelfärbung des Reactionsproductes. Nach einer halben Stunde, wenn keine neue Blasenbildung mehr bemerkbar ist, lässt man erkalten und löst das braungelbe glasartige Natronsalz in Wasser. Durch einmaliges Ausäthern entzieht man der wässrigen Lösung eventuell beigemengten unveränderten Butylenpentacarbonsäureester und isolirt sodann in der üblichen Weise durch Ansäuren etc. das Condensationsproduct. Dasselbe, ein äusserst dickflüssiger, dunkelgelber Syrup, siedet auch bei stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung. Der Körper wird daher behufs Reinigung zur Analyse am besten nochmals in wässrigem Natriumcarbonat, in welchem er sich löst, aufgenommen, von zurückbleibenden Schmieren abfiltrirt, wieder abgeschieden u. s. w. Mit Producten verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen ergaben Werthe, welche die Formel $C_{17}H_{22}O_9$ verlangen; es ist demnach aus einem Molekül Butylenpentacarbonsäureester ein Alkohol ausgetreten.

$$C_{19}H_{26}O_{10} = C_{17}H_{22}O_9 + C_2H_5 . OH.$$

$C_{17}H_{22}O_9$. Ber. C 55.14, H 5.95.
Gef. » 55.26, 55.27, » 5.96, 6.17.

Structurell lässt sich der Vorgang am ungezwungensten unter Annahme eines Ringschlusses zwischen der einen endständigen Carbox-

äthylgruppe und der in δ-Stellung befindlichen Methylengruppe erklären:



Die Reaction verliefe somit analog dem schon von Diekmann beobachteten Uebergang des Adipinsäureesters in Ketopentamethylenmonocarbonsäureester, wobei allerdings in diesem Falle durch Condensation eines ungesättigten Fettsäureesters ein Ketopenten- oder, unter Zugrundelegung der von Fittig für diese Körperklasse vorgeschlagenen Nomenclatur, ein »Tetrylon-Tetracarbonsäureester« entstanden wäre.

Ein Tropfen des Esters mit viel Alkohol verdünnt giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv bordeauxrothe Färbung.

Die Substanz besitzt, wie zu erwarten, stark saure Eigenschaften, indem sie sich nicht nur in verdünnter Natronlauge sowie Natriumcarbonat, sondern auch in Natriumacetat löst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird. In der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erzeugen Chlorbaryum und Bleiacetat weisse bezw. gelbliche Fällungen. Mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gemischt wirkt der Ester momentan entfärbend auf Brom, was auf die Bildung eines Halogenadditionsproductes hinweist, dasselbe wurde jedoch bis jetzt noch nicht isolirt.

Amylenpentacarbonsäureester.

Da es von Interesse war, zu constatiren, ob die um ein Kohlenstoffglied reichere Kette des Amylenpentacarbonsäureesters sich zu ähnlichen Condensationsreactionen eigne wie die des Butylenpentacarbonsäureesters, wobei in diesem Falle Hexamethylenderivate zu erwarten waren, wurde derselbe nach der für letzteren beschriebenen Methode durch Einwirkung von Chlorfumarsäureester auf Natriumcarboxyglutarsäureester dargestellt. Die Synthese des gewünschten Products verläuft in der angeführten Weise ohne Schwierigkeit; es sei hier nur eingeschaltet, dass zur Darstellung des Carboxyglutarsäureesters nach der von Emery [1]) beschriebenen Bildungsweise die Verwendung des bei weitem leichter zugänglichen β-Jodpropionsäureesters anstatt des empfohlenen β-Brompropionsäureesters rathsam ist. Der Amylenpentacarbonsäureester, ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel vom Siedepunkte 240—250° bei 15 mm (Temperatur des Bades 265°), entspricht seinen niederen Homologen in den meisten physikalischen

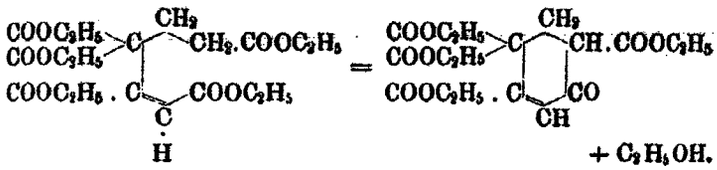
[1]) Diese Berichte 24, 283.

und chemischen Eigenschaften und soll der Kürze halber nicht genauer beschrieben werden. Der Kohlenstoffgehalt wurde auch hier, wohl aus ähnlichen Gründen wie beim Butylenpentacarbonsäureester, stets etwas zu niedrig gefunden.

$C_{20}H_{30}O_{10}$. Ber. C 55.81, H 6.97.
Gef. » 55.10, 55.27, » 6.90, 6.85.

Wird der Ester der Einwirkung von Natriumäthylat bei 120° unterworfen, so findet auch hier ein Condensationsvorgang statt. Aus dem entstehenden Natriumsalz wurde ein dickflüssiger gelber Syrup von sauren Eigenschaften isolirt, dessen verdünnte alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine tief indigoblaue Färbung erzeugt. Die Analyse des Körpers stimmt auf die Formel: $C_{18}H_{24}O_9$.

$C_{18}H_{24}O_9$. Ber. C 56.26, H 6.34.
Gef. » 56.10, 56.06, » 6.20, 6.48.



Ob beistehende Formulirungsweise dem Reactionsverlauf entspricht, müssen erst genauere Untersuchungen, welche überhaupt zur Begründung der nicht endgültig aufgestellten Constitutionsformeln weiter ausgeführt werden, ergeben.

---

8. E. Vongerichten: Ueber die stickstoffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

Das Morphol[1]), $C_{14}H_8 . (OH)_2$, dessen Monomethyläther durch Erhitzen des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid (diese Berichte 19, 794) in nahezu quantitativer Ausbeute[2]) zu erhalten ist, wurde bisher zum Phenanthren noch nicht in unzweifelhafte Beziehung gebracht. Zwar giebt das Methylmorphimethin, wie Knorr[3]) nachgewiesen hat, bei der

[1]) Vgl. bezüglich der Bezeichnungsweise der Spaltungskörper die I. Mittheilung (diese Berichte 30, 2439).

[2]) Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen β-Methylmorphimethins, Knorr, diese Berichte 22, 1114.

[3]) Diese Berichte 27, 1148.

Destillation mit Zinkstaub bis zu 20 pCt. der Theorie an Phenanthren, aber diese Reaction liess, wie die analoge Behandlung des Morphins u. s. w. mit diesem Resultate, mit der Bildung gerade des Phenanthrens, die Frage nicht unberechtigt erscheinen, ob sich nicht vielleicht das Phenanthren erst aus anderen, zunächst entstehenden Spaltungsproducten des Morphins bei der nöthigen hohen Temperatur als secundäres Product gebildet habe. In solchem Falle war der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs für die Untersuchung über die Constitution des Morphins natürlich ohne wesentliche Bedeutung. Allerdings entsprachen die auf nassem Wege erhaltenen stickstoffreien Spaltungskörper des Morphins in ihrer Zusammensetzung, Molekulargrösse und bisher bekannt gewordenen, allgemeinen Eigenschaften durchaus der Auffassung, dass sie Phenanthrenderivate darstellen; aber es war doch aus obigem Grunde erwünscht, dieselben durch eine weitere, unter normaleren Verhältnissen verlaufende Reaction auf Phenanthren zurückzuführen. Acetylmethylmorphol aus Methylmorphimethin lässt sich nun in ebenso leichter und verhältnissmässig glatter Reaction durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung zu einem Chinon oxydiren, wie M. Freund[1]) das Acetylthebaol in Acetylthebaolchinon übergeführt hat. Die Oxydation des Acetylmethylmorpbols vollzieht sich in folgender Weise:

$$\underset{\text{Acetylmethylmorphol.}}{CH_3O\,.\,C_{14}H_9\,.\,O\,.\,COCH_3} \rightarrow \underset{\text{Acetylmethylmorpholchinon.}}{CH_3O\,.\,C_{14}H_6O_2\,.\,O\,.\,COCH_3.}$$

Das entstandene Chinon giebt mit *o*-Toluylendiamin ein Azin, ist also ein Orthodiketon. Ausserdem giebt es sämmtliche Reactionen eines Phenanthrenchinons in ausgezeichneter Weise. Damit ist die Zugehörigkeit des Morphols und indirect auch die des Morphins zum Phenanthren endgiltig sicher erwiesen. Die fortgesetzte Untersuchung des Morphenols ergab mit dieser Auffassung übereinstimmende Thatsachen.

Acetylmethylmorpholchinon.

1 Theil Acetylmethylmorphol wurde in 3 Theilen Eisessig gelöst und allmählich 1.2 Theile Chromsäure in 2 Theilen Eisessig zufliessen gelassen, sodass die Reaction bei einer dem Siedepunkt des Eisessigs nahen Temperatur verlief. Nach Verjagung des Eisessigs wurde das Product mit Wasser aufgenommen, erwärmt und die Flüssigkeit von der an der Schale anhängenden orangerothen Masse abgegossen. Nach dem Aufnehmen der trocknen Masse mit warmem Eisessig scheidet sich beim Erkalten das gebildete Chinon in gelben glänzenden Nadeln aus, die bei 205—207° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Löslich in conc. Schwefelsäure mit bläulichrother Farbe.

$C_{17}H_{12}O_5$. Ber. C 68.92, H 4.05.
Gef. » 69.26, » 4.03.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1390.

Das Chinon giebt mit Toluol, Eisessig und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Condensation in ausgezeichneter Weise. Beim Stehen mit verdünnter Natronlauge färbt sich die über den Krystallen stehende Flüssigkeit allmählich grünblau, beim Kochen damit schön blau, unter Verseifung und Bildung des gefärbten Natriumsalzes. Dasselbe Salz entsteht sofort beim Uebergiessen des Chinons mit methylalkoholischer Natronlauge in der Kälte. Man erhält eine intensiv grünblaue Lösung. Die Bamberger'sche[1]) Reaction tritt also hier aus demselben Grunde ebensowenig ein, wie beim Acetylthebaolchinon[2]). Dagegen giebt Kochen des Chinons mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium eine olivgrüne Lösung.

Versetzt man die Eisessiglösung des Chinons mit einer methylalkoholischen Lösung von *o*-Toluylendiamin, so entsteht nach dem Kochen und Abkühlen eine gelbe krystallinische Fällung. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Methylalkohol besteht derselbe aus kleinen gelben Nadeln, die bei 212° schmelzen.

$C_{24}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 75.39, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 75.55, » 4.89 —

Mit conc. Salzsäure färbt sich dieses Azin carminroth; in conc. Schwefelsäure löst es sich mit intensiv grünblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in prachtvoll Blauroth übergeht und bei stärkerem Verdünnen ein Sulfat in rothen Flocken abscheidet. In verdünnter Natronlauge ist das Azin in der Kälte unlöslich, Kochen mit conc. Lauge giebt unter Verseifung ein rothes Natriumsalz, das sich in Methylalkohol mit bordeauxrother Farbe löst. Dieselbe rothe Lösung erhält man beim directen Erwärmen des Azins mit methylalkoholischer Natronlauge. — Oxydation des Methylmorphols giebt nicht Methoxyphtalsäure, wahrscheinlich aber Phtalsäure.

Ungleich schwieriger, als die Bearbeitung des Morphols gestaltet sich diejenige des Morphenols. Die erste Schwierigkeit besteht in der Beschaffung einer genügenden Menge des Morphenolmethyläthers durch Spaltung des α-Methylmorphimethin-methylhydroxyds. Man erhält, nach welcher Methode man auch das α-Jodid in das entsprechende Hydroxyd überführen mag, stets nur sehr geringe und dabei wechselnde Ausbeute. Einmal wurde sogar aus 70 g Methylmorphimethin nur eine gerade zum qualitativen Nachweis genügende Menge des Aethers erhalten. Es lag daher nahe, zu vermuthen, dass das Morphenol überhaupt das Product einer unbedeutenden, für die Constitution des Morphins unwesentlichen und nicht verwerthbaren Nebenreaction sei.

[1]) Diese Berichte 18, 865. [2]) Diese Berichte 30, 1390.

Nach zahlreichen Versuchen zur Verbesserung der Ausbeute an Morphenolmethyläther wurde die Beobachtung gemacht, dass das α-Methylmorphimethin-methylhydroxyd überhaupt nicht das richtig gewählte Ausgangsmaterial für diesen Körper war, dass dagegen das Methylhydroxyd des β-Methylmorphimetins eine sichere Ausbeute von etwa 30 pCt. der Theorie liefert. Mit diesem Resultate fällt jeder Zweifel an der Bedeutung des Morphenols für die Beurtheilung der Constitution des Morphins. Es ist bemerkenswerth, dass, während durch Behandlung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid nur das α-Methylmorphimethin, nicht der isomere β-Körper eine Spaltung erleidet, umgekehrt beim Erhitzen der freien Methylhydroxyde beider Basen nur das β-Methylmorphimethin ein brauchbares Resultat liefert. Man kann daher, wenn es darauf ankommt, sowohl Morphol als Morphenolderivate darzustellen, das Methylmorphimethin zunächst der Spaltung mit Essigsäureanhydrid unterwerfen und das dieser Reaction entgehende β-Methylmorphimethin, nach Ueberführung in das Methylhydroxyd, zur Darstellung des Morphenols benutzen.

Unterwirft man das α-Methylmorphimethin-methylacetat nach der von O. Fischer[1]) zuerst beim Morphinmethylacetat angewandten Methode der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, so erhält man kein Morphenolderivat. Das Spaltungsproduct scheint ein Derivat des Morphols zu sein.

Darstellung des Morphenolmethyläthers.

α-Methylmorphimethin-methyljodid wird durch Kochen mit Natronlauge in das isomere β-Jodid übergeführt. Die Lösung dieses in heissem Wasser wird mit wenig mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds öfters durchgeschüttelt. Nach 12-stündigem Stehen ist in der Regel in der klaren, über dem Jodsilber stehenden Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar. Dieselbe lässt sich im Gegensatz zu der bei der gleichen Behandlung des α-Jodids resultirenden Flüssigkeit sehr gut vom Jodsilber theils abheben, theils filtriren. Das Filtrat wird im Kolben rasch möglichst stark eingekocht und dann in flachen Porzellanschalen auf dem Wasserbad allmählich zur Trockne gebracht. Die Masse fängt zuletzt an stark zu schäumen, unter Entwickelung von Trimethylamin. Nach drei- bis vier-stündiger Behandlung auf dem Wasserbad wird mit Wasser aufgenommen, wobei starkes Aufbrausen stattfindet. Aus der Lösung setzt sich beim Erkalten der Morphenolmethyläther in krystallinischen Massen ab. Diese werden abfiltrirt und im Filtrat unzersetzes Hydroxyd durch Behandlung mit Jodnatrium in das Ausgangsmaterial zurückgeführt. Aus 80 g β-Jodid (= 55 g Methylmorphimethin)

[1]) Diese Berichte 19, 792.

wurden annähernd 12 g Rohproduct erhalten. Dasselbe kann direct auf Morphenol verarbeitet werden und liefert ungefähr 80 pCt. von diesem, ist also ein schon ziemlich reines Product. Zurückgewonnen wurden etwa 25 g des angewandten β-Jodids, sodass die Ausbeute an Morphenolmethyläther sicherlich mindestens 30 pCt. der Theorie an reinem Producte beträgt.

Das aus dem Morphenolmethyläther erhaltene Morphenol erwies sich als identisch mit dem aus dem Brommorphenolmethyläther erhaltenen, kürzlich beschriebenen Körper[1]). Der Schmelzpunkt des Morphenols wurde früher irrthümlich zu 135° statt zu 145° angegeben. Ebenso liegt der Schmelzpunkt des entsprechenden Acetats etwas höher, nämlich bei 140°.

Oxydation des Acetylmorphenols.

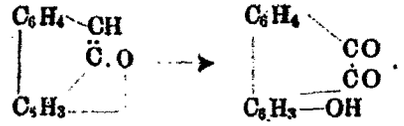
Wird Acetylmorphenol, Schmp. 140°, in ganz derselben Weise, wie oben für das Acetylmethylmorphol angegeben, der Einwirkung von Chromsäure in Eisessig unterworfen, so resultirt nach Verjagen des Eisessigs, Aufnehmen mit Wasser u. s. w. kein im Wesentlichen einheitliches Product. Viel des Ausgangsmaterials war unoxydirt geblieben und der übrige Theil des Oxydationsproductes ist mit rothvioletter Farbe in kalter, sehr verdünnter Natronlauge löslich. Acetylirung giebt in kalter Natronlauge unlösliche Körper. Schon das rohe Oxydationsproduct giebt die Laubenheimer'sche Reaction; dagegen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das in dem Gemenge enthaltene Chinon in reinem, analysirbarem Zustande zu gewinnen. Es wurde daher versucht, das dem Chinon entsprechende Azin darzustellen durch Behandlung der Essiglösung des Rohproductes mit einer alkoholischen Lösung von *o*-Toluylendiamin. Diese Lösung wurde zum Trocknen verdampft und mit Methylalkohol aufgenommen. Aus letzterer Lösung scheiden sich gelbe krystallinische Krusten des Azins aus. Dasselbe zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Azine der Phenanthrenchinone. Es färbt sich mit concentrirter Salzsäure roth. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoller, intensiv blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violet übergeht, und bei weiterem Verdünnen unter Abscheidung rother Flocken verschwindet. In kalter verdünnter Natronlauge löst es sich mit orangegelber Farbe klar auf und fällt auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken wieder aus.

Bei der Oxydation des Acetylmorphenols entsteht also ein Orthodiketon und zwar ein Phenanthrenchinonderivat mit den Eigenschaften eines Phenols.

---

[1]) Vorgerichten, diese Berichte 30, 2439.

Von den drei früher[1]) für den dem Morphenol zu Grunde liegenden Körper gegebenen Formeln entspricht nur eine einzige, nämlich die mit III bezeichnete, den gefundenen Thatsachen. Der Uebergang des Morphenols in das Oxychinon lässt sich damit wie folgt andeuten:



Durch Anhydridisirung des Methylmorpholhydroxyls und des alkoholischen Hydroxyls des Methylmorphimethins scheint das Brückensauerstoffatom des Morphenols sich gebildet zu haben. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

---

9. C. Harries und T. Haga: Ueber die Methylirung des Hydrazinhydrats.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In einer Abhandlung v. Rothenburg's[2]) »Ueber die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf Hydrazinhydrat« findet sich auch eine Mittheilung über das Verhalten von Jodmethyl zu Hydrazinhydrat. Es wird darin berichtet, dass Jodmethyl durch Hydrazin selbst in verdünnter alkoholischer Lösung unter starker Reaction zu einem Kohlenwasserstoff, der nach Aethylen riecht, und Jodwasserstoff reducirt wird. E. Fischer[3]) hat gezeigt, dass harnsaures Kalium in wässriger Lösung beim Schütteln mit Jodmethyl in der Kälte successive methylirt werden kann. Da diese Reaction sehr glatt vo sich geht, behandelten wir das Hydrazinhydrat unter ähnlichen Bedingungen mit Jodmethyl und fanden, dass hierbei keine Reduction stattfindet, sondern Methylderivate des Hydrazins entstehen.

Zunächst erscheint die Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazinhydrat sehr complicirt zu verlaufen, da sich nach der Theorie neben Hydrazinhydrojodid die Bildung von mindestens sechserlei Producten, wie Methylhydrazin, zwei Dimethylhydrazinen, Trimethylhydrazin, Trimethyl- und Hexamethyl-Azoniumjodid voraussehen lassen. Folgende

---

[1]) Diese Berichte 30, 2439.

[2]) Diese Berichte 26, 866. [3]) D. R.-P. No. 91811.

Beobachtung zeigt aber, dass dieser Process einfacherer Natur ist und dass das Jodmethyl nur mit einer Amidogruppe des Hydrazins reagirt.

I. Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat bei Gegenwart von Kalilauge.

Schüttelt man das Hydrazinhydrat mit Jodmethyl in der Kälte, so verschwindet dasselbe nach kurzer Zeit, zersetzt man dann die entstandenen Jodhydrate durch Kalilauge und behandelt weiter mit Jodmethyl, so führt man zum Schluss alles Hydrazinhydrat fast quantitativ in Trimethylazoniumjodid über. Hieraus geht hervor, dass als Zwischenproducte dieser Reaction nur Hydrazinjodhydrat, Methylhydrazin und *as*-Dimethylhydrazin, nicht aber symmetrisches Dimethylhydrazin und Trimethylhydrazin auftreten können, da man in letzterem Falle auch Hexamethylazoniumjodid finden müsste.

Die Stufenfolge der Methylirung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$2\,NH_2 . NH_2 + J\,CH_3 = JH , NH_2 . NH_2 + NH_2 . NH . CH_3$$
$$2\,CH_3 . NH . NH_2 + J\,CH_3 = JH , NH_2 . NH . CH_3 + NH_2 . N(CH_3)_2$$
$$(CH_3)_2 N . NH_2 + J\,CH_3 = J(CH_3)_3 N . NH_2 .$$

20 g Hydrazinsulfat werden mit 50 g Wasser überschichtet und dazu 2 Moleküle (17.3 g) titrirtes Kalihydrat, ebenfalls in 50 g Wasser gelöst, gegeben. Das Kaliumsulfat lässt man ausfrieren, saugt es ordentlich ab, und wäscht es mit wenig kaltem Wasser. Diese Lösung von freiem Hydrazinhydrat wird nun mit ca. 80 g Jodmethyl und 20 g Kali, in 50 g Wasser, solange in der Kälte auf der Schüttelmaschine bewegt, bis das Jodmethyl zum grossen Theil verschwunden ist. Eine Probe der Flüssigkeit reducirt dann nicht mehr Fehling'sche Lösung und die Reaction ist neutral. Hierzu sind 5 – 6 Stunden erforderlich. Die farblose Mischung wird eingedampft. Der krystallinische Rückstand besteht nur aus Trimethylazoniumjodid und Jodkalium. Erstere Substanz ist viel weniger in Wasser als Jodkalium löslich, und man kann durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel das Azoniumjodid ohne grosse Mühe rein erhalten. Man gewinnt so leicht 22 g oder 70 pCt. der Theorie, und die Ausbeute kann durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge und Umkrystallisiren des Rückstandes bis auf 80 oder 90 pCt. erhöht werden. Das Trimethylazoniumjodid ist in Alkohol und Amylalkohol beim Kochen etwas löslich, es krystallisirt in schönen gefiederten Blättern, sehr ähnlich wie Salmiak, und zersetzt sich unter Schmelzen gegen 235°.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0.2035 g Sbst.: 0.1315 g CO_2, 0.1005 g H_2O.

0.2766 g Sbst.: 0.3214 g AgJ.

$C_3H_{11}N_2J$. Ber. C 17.82, H 5.45, N 13.86, J 62.87.
Gef. » 17.62, » 5.49, » 13.69, » 62.78.

Trimethylazoniumchlorid, $Cl(CH_3)_3N.NH_2$. Diese Verbindung wird erhalten durch Digeriren einer wässrigen Lösung des Trimethylazoniumjodids mit überschüssigem Silberchlorid. Nach dem Verdampfen des Wassers im Vacuum hinterbleibt eine hygroskopische weisse Masse.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0.435 g Sbst.: 0.5644 g AgCl.

$(CH_3)_3N_2H_2Cl$. Ber. Cl 32.13. Gef. Cl 32.07.

Trimethylazoniumhydroxyd, $OH(CH_3)_3N.NH_2$. Behandelt man eine wässrige Lösung des Azoniumjodids mit Silberoxyd und dampft nachher im Vacuum ein, so gewinnt man einen dicken Syrup, der nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator zu einer weissen strahligen Masse erstarrt, die stark alkalisch reagirt, begierig Kohlensäure anzieht und Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirt.

Trockne Destillation des Trimethylazoniumhydroxyds. Analog der von A. W. v. Hofmann untersuchten Zerlegung des Tetramethylammoniumhydroxyds bei der trocknen Destillation, sollte das Trimethylazoniumhydroxyd dabei in *as*-Dimethylhydrazin und Methylalkohol zerfallen.

$$(CH_3)_3(OH)N.NH_2 = (CH_3)_2N.NH_2 + CH_3O.$$

Wir unterwarfen aus 70 g Trimethylazoniumjodid bereitetes Trimethylazoniumhydroxyd im Vacuum bei 150 mm Druck der trocknen Destillation, indem noch die aus der stark gekühlten Vorlage abziehenden Gase durch eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Waschflasche geleitet wurden. Das Gewicht des Destillates in der Vorlage betrug 12 g; in demselben war neben *as*-Dimethylhydrazin reichlich Dimethylamin und eine die Augen ausserordentlich stark angreifende Substanz enthalten, welch' letztere wir bisher nicht isolirt haben. Aus diesen 12 g konnten ca. 4 g *as*-Dimethylhydrazin durch Eintragen von festem Aetzkali als farbloses Liquidum abgeschieden werden, welches die bekannten von Renouf[1]) beschriebenen Eigenschaften zeigte. Diese Menge entspricht etwa einer Ausbeute von 20 pCt. der Theorie. In der Salzsäure der Vorlage befand sich neben Dimethylamin viel Salmiak. Hieraus geht hervor, dass die Zerlegung des Trimethylazoniumhydroxyds durch die Hitze nicht glatt verläuft. Trotzdem glauben wir, dass dieses Verfahren der Darstellung von *as*-Dimethylhydrazin, bei Bedarf von kleineren Mengen, vor dem von Renouf beschriebenen, aus Nitrosodimethylamin, den Vorzug verdient.

Zur weiteren Charakterisirung führten wir das *as*-Dimethylhydrazin in das Oxalat über und bemerkten bei dieser Gelegenheit, dass sich zur Isolirung, namentlich von kleinen Mengen der fetten

[1]) Diese Berichte 13, 2171.

Hydrazine, diese Oxalate gut eignen, da man sie quantitativ erhält, und sie nicht hygroskopisch wie die Sulfate und Chlorhydrate sind.

as-Dimethylhydrazinoxalat, $(CH_3)_2N.NH_2(COOH)_2$. Dieses Salz wird gewonnen durch Versetzen einer absolut ätherischen Lösung der Base mit einer ebensolchen von wasserfreier Oxalsäure. Das Oxalat fällt quantitativ als weisser Niederschlag aus, der zunächst, wenn noch nicht ganz rein, leicht von absolutem Alkohol aufgenommen wird, nach mehrfachem Umkrystallisiren daraus aber schwerer löslich wird. 1 g lösen sich in ca. 45 Theilen bei Siedehitze. Es krystallisirt in dünnen langen Platten und schmilzt constant bei 142—143°.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

I. 0.1375 g Sbst.: 0.1603 g CO_2, 0.0854 g H_2O.
II. 0.1893 g Sbst.: 0.2229 g CO_2, 0.1184 g H_2O.
III. 0.1904 g Sbst.: 30.9 ccm N (21.5°, 767.5 mm).

$C_4H_{10}N_2O_4$. Ber. C 32.00, H 6.67, N 18.67.
Gef. » I. 31.91, II. 32.11, » I. 6.90, II. 6.94, » 18.62.

Analyse II und III stammen von einem Präparat, welches wir bei der directen Methylirung des Hydrazinhydrats erhalten haben.

Das Dimethylamin wiesen wir als Phenyldimethylthiocarbamid nach, welches die von Dixon[1]) und Billeter[2]) beschriebenen Eigenschaften besass.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz:

0.1094 g Sbst.: 15.2 ccm N (22°, 759 mm).
0.2700 g Sbst.: 0.398 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}N_2S$. Ber. N 15.15, S 17.78.
Gef. » 15.72, » 18.14.

Verhalten des Trimethylazoniumhydroxyds gegen Jodmethyl.

Eine wässrige Lösung des Trimethylazoniumhydroxyds wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Kalilauge solange geschüttelt, bis das Jodmethyl verschwunden war. Darnach wurde eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass das Trimethylazoniumhydroxyd fast quantitativ in Trimethylazoniumjodid zurückverwandelt war.

0.2554 g Sbst., bei 105 getrocknet, gaben 0.2974 g AgJ.

$C_3H_{11}N_2J$. Ber. J 62.87. Gef. 62.92.

Verhalten des Trimethylazoniumjodids gegen Jodmethyl.

Das Trimethylazoniumjodid wird durch Jodmethyl beim Erwärmen in methylalkoholischer Lösung bis 110° fast kaum verändert. Bei 6-stündigem Erhitzen im Rohr auf 125—130° findet ein Reductions-

[1]) J. Soc. 61, 530. [2]) Diese Berichte 26, 1685.

process statt. Wird das Rohr geöffnet, so entweicht unter starkem Druck ein brennbares Gasgemisch. Die braune Flüssigkeit wurde eingedampft. Der Rückstand, aus Wasser umkrystallisirt, erwies sich nach Krystallform und Eigenschaften als Tetramethylammoniumjodid.

0.2197 g Sbst., bei 105° getrocknet, gaben 0.2561 g AgJ.

$(CH_3)_4NJ$. Ber. J 63.18. Gef. 62.98.

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_3JN . NH_2 + CH_3J = (CH_3)_4NJ + J + N + H_2.$$

II. Einwirkung von Methyljodid auf Hydrazinhydrat. (Ohne Kalilauge.)

Wir haben diese Reaction unter dreierlei Gesichtspunkten verfolgt:

A. Verhalten von einem Ueberschuss von Hydrazinhydrat gegen Methyljodid (2 : 1). Eine Lösung von Hydrazinhydrat (2 Mol.) in 350 g Wasser, aus 100 g Sulfat bereitet, wird unter guter Kühlung mit 55 g Jodmethyl (1 Mol.) geschüttelt. Nach 9 Stunden ist das Methyljodid vollständig verschwunden; die Reaction der Flüssigkeit aber noch stark alkalisch. Es wird nun mit verdünnter entfärbter Jodwasserstoffsäure angesäuert und im Vacuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, welcher grössere Mengen Hydrazinjodhydrat enthält, wird 3 Mal mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum hinterbleibt ein Syrup, welcher nur noch sehr kleine Mengen von Hydrazinhydrojodid enthält. Dieser Syrup besteht aus den Jodhydraten von Methylhydrazin und asymmetrischem Dimethylhydrazin. Die Basen werden durch wenig starke Natronlauge in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd destillirt. Das Destillat wird in absolutem Aether aufgenommen und mit einer Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gefällt. Ausbeute an Roh-Oxalat ca. 12 g. Die Oxalate von Methyl- und asymmetrischem Dimethyl-Hydrazin können sehr leicht durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol getrennt werden, in welchem ersteres sehr schwer, letzteres in rohem Zustande leicht löslich ist. *as*-Dimethylhydrazinoxalat sind darin höchstens 1.5 g enthalten. Die Analyse des asymmetrischen Dimethylhydrazinoxalats haben wir bereits oben angegeben. Bildung von Dimethylazoniumjodid wurde bei dieser Reaction nicht beobachtet.

B. Verhalten von 2 Mol. Hydrazinhydrat gegen 1.5 Mol. Jodmethyl. Eine Lösung von Hydrazinhydrat in 650 g Wasser, aus 200 g Sulfat bereitet, wird mit 110 g Methyljodid unter guter Kühlung 9 Stunden geschüttelt, darnach werden weitere 53 g Methyljodid zugefügt, welche nach $2^1/_2$ Stunden wiederum verschwinden. Die Reaction bleibt alkalisch. Aus der Reactionsmasse wird zunächst durch die berechnete Menge Chlorsilber alles Jod herausgeschafft; jeder Ueberschuss von Chlorsilber muss vermieden werden, weil sonst in der alkalischen

Flüssigkeit sofort Reduction stattfindet. Hinterher wird mit Salzsäure angesäuert und im Vacuum eingedampft. Zunächst scheiden sich grosse Mengen Hydrazinchlorhydrat ab. Aus dem öligen Rückstand werden durch Alkohol etwa 25 g rohes Methylhydrazinchlorhydrat gefällt, welches wir als solches durch Ueberführung in die Dibenzoylverbindung [1]) vom Schmp. 143° charakterisirt haben.

Nach dem Abdampfen der alkoholischen Mutterlauge kann noch eine beträchtliche Menge eines öligen Gemisches von Chlorhydraten des Methylhydrazins und asymmetrischen Dimethylhydrazins erhalten werden. Aus demselben wurden die Basen wieder in Freiheit gesetzt und in die Oxalate übergeführt. Die Ausbeute hieran betrug noch 11 g Roh-Oxalat. Auch hier scheint sich wenig Azoniumsalz zu bilden.

C. Verhalten von einem Ueberschuss von Jodmethyl gegen Hydrazinhydrat. Eine Lösung von Hydrazinhydrat (1 Mol.) in 500 ccm Wasser, aus 100 g Sulfat bereitet, wurde mit 165 g Methyljodid (3 Mol.) unter guter Kühlung geschüttelt. Nach 50 Stdn. war die Reaction neutral, aber noch ca. 40 g (3/4 Mol.) Jodmethyl unverbraucht. Die Flüssigkeit wurde mit einem Tropfen rauchender Jodwasserstoffsäure angesäuert und im Vacuum eingeengt. Der Hauptbestandtheil war dieses Mal, neben Hydrazinhydrojodid, Trimethylazoniumjodid, welches sich in reichlichen Quantitäten abschied. Aus der concentrirten Mutterlauge wurden ca. 3 g freies Roh-Methylhydrazin erhalten, welches, in Oxalat übergeführt, ca. 6 g Roh-Methylhydrazinoxalat lieferte.

Ueber einige Verbindungen des Methylhydrazins.

Methylhydrazinoxalat. Das schon besprochene Oxalat des Methylhydrazins krystallisirt aus verdünntem Alkohol (2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser) in schönen feinen Nadeln, welche bei 166° schmelzen. Von absolutem Alkohol wird es fast gar nicht, von Wasser aber leicht aufgenommen. Das Salz reagirt sauer auf Lakmus und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte. Es hat keine normale Zusammensetzung; wir glauben aus den Analysen auf das Verhältniss von 8 Methylhydrazin zu 7 Oxalsäure schliessen zu dürfen.

0.2003 g Sbst., im Vacuumexsiccator getrocknet: 0.1119 g H_2O, 0.192 g CO_2.

I. 0.2128 g Sbst.: 41.8 ccm (23°, 762 ccm), II. 0.2003 g: 40.1 ccm N (22.5°, 758 ccm).

$(CH_3.NH.NH_2)_8(H_2C_2O_4)_7$. Ber. C 26.45, H 6.21, N 22.44.
Gef. » 26.14, » 6.21, » I. 22.20, II. 22.56.

Methylhydrazin und Benzaldehyd.

Methylhydrazin giebt mit Benzaldehyd zwei verschiedene Condensationsproducte, je nachdem man mit einem Ueberschuss von Benzaldehyd oder der berechneten Menge (1 Mol. : 1 Mol.) arbeitet.

---

[1]) v. Brüning, Ann. d. Chem. 253, 9.

Tribenzalmethylhydrazin, $C_6H_5.CH:N.N.CH_3$ / $C_6H_5.CH$ / $C_6H_5.CH:N.N.CH_3$.

12 g Monomethylhydrazinoxalat werden mit Salzsäure zersetzt, eingedampft, die Oxalsäure ausgeäthert, der Rückstand mit Natriumcarbonat in 300 ccm Wasser neutralisirt und dazu 14.3 g (3 Mol. : 2 Mol.) Benzaldehyd gegeben. Das Tribenzalproduct scheidet sich beim Durchschütteln als feste Masse ab. Die Ausbeute beträgt 12.5 g. Dasselbe wird aus siedendem Petroläther (1 g wird von 11—12 ccm davon aufgenommen) in feinen weissen Nadeln gewonnen und schmilzt bei 109°. Der Körper zersetzt sich sehr leicht beim Umkrystallisiren unter Abspaltung von Benzaldehyd. Er ist nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Fehling'sche Flüssigkeit wird nicht reducirt. Verdünnte Salzsäure spaltet bei geringem Erwärmen sofort in die Componenten.

0.1217 g Sbst.: 0.3453 g CO_2, 0.0796 g H_2O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3695 g CO_2, 0.079 g H_2O — 0.1205 g Sbst.: 16 ccm N (16.5°, 770 ccm) — 0.127 g Sbst.: 0.0755 g H_2O.

$C_{23}H_{24}N_4$. Ber. C 77.53, H 6.74, N 15.73.
Gef. » 77.38, 77.40, » 7.27, 6.71, 6.61, » 15.67.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann: 0.4374 g Sbst. in 30.2 g Benzol gaben 0.21° Depression.

$C_{23}H_{24}N_4$. Ber. 356. Gef. 344.8.

Normales Benzalmethylhydrazin, $C_6H_5.CH=N.NH.CH_3$. Dieser Körper wurde neben dem zuerst beschriebenen erhalten, als eine wässrige Lösung von Methylhydrazin mit der für ein Molekül berechneten Menge Benzaldehyd versetzt wurde. Die Substanz ist viel schwerer in Petroläther löslich, als die Tribenzalverbindung und kann deshalb leicht isolirt werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in dicken Platten vom Schmp. 179°.

0.1248 g Sbst.: 24 ccm N (24°, 753 mm).

$C_8H_{10}N_2$. Ber. N 20.89. Gef. 21.36.

III. Einwirkung von Methyljodid auf Dikaliumdiformylhydrazin in wässriger Lösung in der Kälte.

Vor einigen Jahren hat der Eine[1]) von uns aus Bleidiformylhydrazin und Aethyljodid das symmetrische Diäthylhydrazin und später in Gemeinschaft mit E. Klamt[2]) in analoger Weise das symmetrische Dimethylhydrazin (Methanhydrazomethan) dargestellt.

Als sich ergeben hatte, dass Hydrazinhydrat in wässriger Lösung mit Jodmethyl reagirt, versuchten wir das Diformylhydrazin zu methyliren, indem wir dasselbe in der genau auf 2 Mol. berechneten

[1]) Diese Berichte 27, 2276. [2]) Diese Berichte 28, 503.

Menge Kalilauge lösten und mit 2 Mol. Methyljodid in der Kälte schüttelten. Der Vorgang sollte nach folgender Gleichung stattfinden:

$$\underset{H\ H}{CHO.N.N.CHO} + 2KOH = \underset{K\ K}{COH.N.N.CHO} + 2H_2O$$

$$\underset{K\ K}{CHO.N.N.CHO} + 2JCH_3 = \underset{CH_3\ CH_3}{COH.N.N.CHO} + 2KJ.$$

Bei genauerer Untersuchung stellte sich aber heraus, dass diese Reaction durchaus nicht so glatt verläuft, indem das Diformylhydrazin bei der Einwirkung des Methyljodids zunächst zum grössten Theil in ameisensaures Kali und Hydrazin gespalten wird, wodurch natürlich auch die Bildung anderer Methylderivate des Hydrazins ermöglicht wird. Thatsächlich konnte aber unter den Reactionsproducten symmetrisches Dimethylhydrazin nachgewiesen werden.

Wir haben nun folgendes Verfahren benutzt, um das Dimethyldiformylhydrazin zu isoliren. Dasselbe ist in der Kälte beständig gegen Kalilauge. Eingangs ist gezeigt worden, dass Hydrazinhydrat respective Methyl- und unsymmetrisches Dimethyl-Hydrazin, mit einem Ueberschuss von Kalilauge und Jodmethyl behandelt, fast quantitativ das schwerlösliche Trimethylazoniumjodid liefern. Wir führten also Diformylhydrazin zunächst in wässriger Lösung in das Dikaliumsalz über und schüttelten mit 2 Mol. Jodmethyl; darauf versetzten wir die Mischung mit mehr Kalilauge und Jodmethyl und schüttelten so lange, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Es waren jetzt ausser dem Diformyldimethylhydrazin alle anderen Hydrazinderivate in Trimethylazoniumjodid übergeführt worden.

1 Mol. (46.7 g) Diformylhydrazin und 2 Mol. (48.39 g) titrirtes Kaliumhydroxyd werden in 400 g Wasser unter starker Kühlung gelöst und mit 122 g Methyljodid, ebenfalls unter guter Kühlung, geschüttelt. Nach 10 Stunden ist die Hauptmenge des Methyljodids verbraucht. Darauf werden 10 g Kaliumhydroxyd, in wenig Wasser, und 63 g Methyljodid zugegeben. Nach 10-stündigem Schütteln wird das Methyljodid nicht mehr absorbirt und die Reaction ist neutral. Die Flüssigkeit wird im Vacuum vollständig eingedampft. Trimethylazoniumjodid und Jodkalium können durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernt werden. Die alkoholischen Laugen werden im Vacuum eingedampft, der Rückstand wird abermals mit Alkohol behandelt und diese Manipulation zur vollständigen Entfernung des Jodkaliums drei- bis vier-mal wiederholt. Schliesslich bleibt ein gelber Syrup, das Diformyldimethylhydrazin, zurück, der nur noch Spuren von Jod enthält, welches man durch Behandlung mit etwas Silberchlorid herausschafft. Darauf wird die Substanz zur Abspaltung der Formylgruppen mit rauchender Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich das Ganze zur Syrupsconsistenz im Vacuum eingedampft.

Die Base, mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und über Baryumoxyd destillirt, siedet bei 50—65°. Die Ausbeute betrug ca. 2 g. Nebenher trat reichlich Methylamin auf, welches von einem Zerfall des symmetrischen Dimethylhydrazins herrührt.

sym. Dimethylhydrazinoxalat, $CH_3.NH.NH.CH_3(COOH)_2$. Zur Charakterisirung wurde das Roh-Hydrazin in das Oxalat verwandelt; dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen platten Säulen, von dem ca. 60 g 1 g bei Siedehitze lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°. Das Salz reducirt Fehling'sche Flüssigkeit beim Erwärmen.

0.125 g Sbst.: 0.1466 CO_2, 0.0763 H_2O.
0.2461 g Sbst.: 0.2862 g CO_2, 0.1472 g H_2O.
0.1764 g Subst.: 28.8 ccm N (16°. 763 mm).

$C_4H_{10}N_2O_4$. Ber. 32.00, H 6.67, N 18.67.
Gef. 31.98, 31.72, » 6.78, 6.65, » 19.11.

Dieses Verfahren bedarf noch der Verbesserung, womit wir uns späterhin zu beschäftigen gedenken.

10. K. A. Hofmann und F. Küspert: Eine Methode zur maassanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. Januar.)

In letzter Zeit hat der Eine von uns eine Anzahl neuer Hydroxylamin- und Hydrazin-Verbindungen hergestellt und theilweise auch schon darüber berichtet[1]). Es machte sich das Bedürfniss geltend, Hydroxylamin und Hydrazin neben Ammoniak sicher bestimmen zu können.

Das zur Ermittelung von Hydroxylamin mehrfach mit Erfolg benutzte Verfahren von Thum[2]) leidet an zwei Uebelständen. Zunächst ist beim Zurücktitriren des überschüssigen Permanganats mit alkalischer Arsenitlösung in der Siedehitze die den Endpunkt bezeichnende Grünfärbung wegen des ausgeschiedenen Mangandioxyds schwer zu erkennen. Ferner müssen die verwendete Natronlauge und das destillirte Wasser frei von allen organischen Verunreinigungen sein, da sonst zu viel Permanganat verbraucht wird.

[1]) cf. K. A. Hofmann: Ammoniakverbindung von Hydroxylaminuranat, Zeitschr. anorg. Chem. 15, 75, sowie K. A. Hofmann und E. C. Marburg, diese Berichte 30, 2019.

[2]) Monatsh. für Chem. 14, 294—310.

Die Methode von Meyeringh[1]) und die von Amat[2]) beruhen auf der Oxydation des Hydroxylamins mit Ferrisalz (1 Atom Sauerstoff entspricht einem Molekül Hydroxylamin) und Rücktitration mit Permanganat. Beide liefern brauchbare Werthe, gestatten aber bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer reducirender Substanzen keinen Schluss auf die Menge des vorhandenen Hydroxylamins.

Wir bestimmen sowohl Hydroxylamin als auch Hydrazin durch Oxydation mit verdünnter schwefelsaurer Vanadinlösung, Auffangen des entwickelten Stickstoffs und Rücktitration der theilweise zu Vanadylsulfat reducirten Lösung mit Permanganat[3]). Die Reactionen verlaufen wie folgt:

$$\text{I.}\quad 2NH_3O + O = N_2 + 3H_2O.$$

$$\text{II.}\quad N_2H_4 + 2O = N_2 + 2H_2O.$$

Da die Stickstoffentwickelung schon bei gelindem Erwärmen auf etwa 60° in wenigen Minuten quantitativ verläuft, so kann man in einem ähnlichen Apparate, wie er zur Analyse des Diazostickstoffs verwendet wird (Fractionirkolben mit Zuleitungsrohr für Kohlensäure und Tropftrichter versehen und mit einem Azotometer verbunden), den Stickstoff messen. Titrirt man dann den Kolbeninhalt mit Permanganat auf schwach rosa, so kann man den Sauerstoffverbrauch als Controlle für den gefundenen Stickstoffgehalt benutzen. (2 Moleküle Hydroxylamin brauchen 1 Atom Sauerstoff und entwickeln ein Molekül Stickstoff, und 1 Molekül Hydrazin braucht 2 Atome Sauerstoff und liefert 1 Molekül Stickstoff).

Sind gleichzeitig andere reducirende Substanzen zugegen, so bestimmt man deren Wirkungwerth dadurch, dass man von dem verbrauchten Sauerstoff die Menge abzieht, welche aus dem gefundenen Gasvolum sich für das Hydroxylamin oder Hydrazin berechnet.

Ein Gemisch von Hydroxylamin- und Hydrazin-Salz verbraucht für 28 Theile entwickelten Stickstoff zwischen 16 und 32 Theilen Sauerstoff, lässt sich somit ebenfalls analysiren.

Die Vanadinsäurelösung wird aus Ammonmetavanadinat, VdO_3NH_4, bereitet. Dieses Salz ist im Handel leicht zu haben, und zwar im reinen Zustande. Man löst unter Kühlung in concentrirter Schwefelsäure (5 g in 50 ccm) und verdünnt dann mit Wasser. Wir arbeiteten mit Lösungen, die 12.27 g Ammonmetavanadinat und 6.48 g dieses Salzes auf 1 L enthielten und bekamen in beiden Fällen übereinstimmende Resultate.

[1]) Diese Berichte 1877, 1940.

[2]) Compt. rend. 111, 678.

[3]) Niedere Vanadinoxyde lassen sich mit Permanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung titriren: es entsteht Vanadinsäure. cf. Friedheim, quantit. chem. Analyse, 5. Auflage p. 90.

Die zu analysirende Substanz löst man in verdünnter Schwefelsäure[1]) und fügt langsam soviel von der Vanadinlösung hinzu, dass Grünfärbung bestehen bleibt. (Vanadylsulfatlösung mit 4-werthigem Metall ist blau, Vanadinsäure in verdünnter Schwefelsäure ist gelb gefärbt, daher eine Mischung beider grün erscheint[2]).) Die sofort eintretende Stickstoffentwickelung lässt man bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, was ca. 20 Minuten dauert. Dann erwärmt man noch einige Minuten lang auf ca. 60°, wobei die Grünfärbung bestehen bleiben muss; anderenfalls wird noch mehr Vanadinlösung zugesetzt. Schliesslich verdünnt man in einer Porzellanschale soweit mit Wasser, dass die Lösung hellblaustichig-grün erscheint, und titrirt mit Permanganatlösung, bis die am Ende blassgelbe Farbe in Rosa umschlägt.

I. 1) Hydroxylaminsulfat-Lösung: 8.811 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
Vanadinsäure-Lösung: 10.000 » Pentoxyd in 1000 ccm.
Permanganat-Lösung: 1.794 » abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Verwendete Anzahl ccm				
a) Hydroxylamin-Lösung	b) Vanadin-Lösung	Permanganat ccm	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 m/ccm.
10	20	4.85	0.008702	
10	20	4.75	0.008523	
10	20	4.85	0.008702	
10	20	4.80	0.008612	
10	20	4.95	0.008881	
10	30	5.00	0.008971	12.08 = 17.20 pCt.
2) Wie 1), nur Vanadinsäurelösung von 6.5 g im Liter.				
10	40	5.0	0.008971	11.84 = 16.85 »
3) do. Vanadinlösung: 22.3 g im Liter.				
10	15	5.1	0.008986.	

Auf 163.76 Hydroxylaminsulfat (Molekulargewicht $(NH_4O)_2SO_4$) werden also verbraucht 16.17, 15.84, 16.17, 16.00, 16.51, 16.67, 17.34, 16.67, 16.70 Theile Sauerstoff und entwickelt 28.17 und 27.59 Theile Stickstoff. Die gefundenen Werthe entsprechen also der Gleichung:

$$SO_4H_2 . (NH_2O)_2 + O = H_2SO_4 + 3H_2O + N_2.$$

II. Hydroxylaminchloridlösung: 13.562 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
Vanadinlösung: 12.27 g NH_4VdO_3 in 1000 ccm.
Permanganatlösung: 1.5564 g abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

---

[1]) Zweckmässig in einem kleinen Erlenmeyer mit aufgesetztem Bunsenventil, falls man nicht, um den Stickstoff mitzubestimmen, im Kohlensäurestrome arbeitet.

[2]) Nach A. Piccini (Gazz. chim. 25, 2, 451—460) führt Hydroxylamin die schwefelsaure Lösung von Vanadinsesquioxyd in Vanadindioxyd über, daher muss Vanadinsäure im Ueberschusse bleiben.

Verwendete Anzahl ccm				
a) Hydroxylamin-Lösung	b) Vanidin-Lösung	Permanganat verbraucht	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm.
10	30	11.7	0.01821	
10	30	12.3	0.01914	23.82 = 22.03 pCt.

Auf 69.42 Theile Hydroxylaminchlorid (1 Molekül $NH_3O.HCl$) werden also 9.32 und 9.80 Theile Sauerstoff verbraucht und 15.29 Theile Stickstoff entwickelt, also gilt die Gleichung:

$$2NH_3O.HCl + O = 2HCl + 3H_2O + N_2;$$

III. Hydrazinsulfat: 15 g in 1000 ccm.
Vanadinlösung: 10 » in 1000 »
Permanganat: 1.794 g abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Angewandte ccm				
a) Hydrazin-Lösung	b) Vanadin-Lösung	Permanganat ccm	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm.
10	50	20.51	0.03680	
10	50	20.23	0.03630	
10	50	20.20	0.03624	
10	50	19.97	0.03583	19.85 = {22.09 pCt. / 21.58 ber.

Auf 1 Molekül Hydrazinsulfat = 129.84 Gew.-Theile kommen demnach 31.85, 31.34, 31.30, 30.94 Theile = 2 Atome Sauerstoff (1.996, 1.964, 1.959, 1.939) und 28.69 Theile Stickstoff, entsprechend der Gleichung:

$$N_2H_6SO_4 + 2O = N_2 + 2H_2O + H_2SO_4.$$

Auch an einigen complicirteren Verbindungen hat sich unsere Methode recht gut bewährt. So verbrauchte ein in Gemeinschaft mit Hrn. Kohlschütter hergestelltes Hydroxylaminniobat mit 16.89 pCt. Stickstoff (nach Dumas bestimmt), 1. 9.50, 2. 9.56 und 3. 9.53 pCt. Sauerstoff und enthielt demnach 16.67, 16.78 und 16.72 pCt. Stickstoff. Als Stickstoff wurden bei 1. entwickelt 16.87 pCt.

Ein Hydrazinquecksilbersulfat (von Hrn. Marburg dargestellt) hat die Formel $N_2H_4.HgSO_4$ mit 8.58 pCt. Stickstoff; gefunden wurden nach unserer Methode 9.08 pCt. Stickstoff.

11. W. Will und F. Lenze: Nitrirung von Kohlehydraten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. December 1897 von W. Will.)

Es ist allgemein bekannt, dass, seitdem im Jahre 1846 Schönbein die Schiessbaumwolle kennen gelernt, man sich fortgesetzt bemüht hat, sie in einem zur Verwendung für Schiess- und Spreng-Zwecke im Grossen geeigneten Zustande zu erhalten, und dass es allmählich gelungen ist, die Haltbarkeit des Materials wesentlich zu vervollkommnen. Die grossen Explosionen, welche in den Pulvermagazinen bald nach der ersten Verwerthung der Schiesswolle als Treibmittel in Folge einer allmählichen Zersetzung dieser Substanz bei der Lagerung statthatten, sind, trotzdem man jetzt ganz allgemein Schiesspulver für militärische Zwecke unter Benutzung von Schiesswolle fertigt, seit langer Zeit ausgeblieben.

Jeder aber, der sich mit der Herstellung nitrirter Cellulose beschäftigt, weiss, dass es heute noch nicht immer ganz leicht und einfach ist, ein unzweifelhaft stabiles Product zu erhalten, trotz der Methoden des Zerkleinerns in Holländern nach Abel's Vorschlag und des Waschens mit warmem Wasser. In vereinzelten Fällen entsteht beim Nitriren der Baumwolle ein Product, welches im Vergleich mit unter anscheinend gleichen Bedingungen hergestellten Proben einen unverhältnissmässig grossen Aufwand an Anzahl und Zeit der Wäschen bedarf, um die gewünschte Haltbarkeit zu erreichen. Ein solches Verhalten kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen sein.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass Verschiedenheiten oder Verunreinigungen der in Anwendung gekommenen Cellulose von Einfluss sind, welche chemischer Untersuchung bis jetzt schwer zugänglich sind, so lange die chemische Natur der Cellulose nicht genauer aufgeklärt ist, als dies heute der Fall ist. Es können auch bei dem Process der Nitrirung selbst Nebenreactionen eintreten, da ja das Cellulosemolekül relativ leicht unter dem Einfluss von Reagentien, wie verdünnte warme Säuren oder Alkalien, gespalten wird, bei einer Fabrication im Grossen aber solche Bedingungen, wie locale Verdünnung der Säuren und locale Temperaturwechsel, wohl nicht immer vermieden werden können. Ueber die hierbei eintretenden chemischen Processe ist wenig bekannt. Man nimmt an, dass so zersetzlichere Nitrirproducte entstehen, aber welcher Natur dieselben sind, ist noch nicht untersucht. Das Material, welches man erhält, wenn man unstabile Nitrocellulosen extrahirt, ist meist wenig einladend für eine chemische Untersuchung, es stellt gefärbte, amorphe, chemisch kaum trennbare Gemenge verschiedener Substanzen dar, welche leicht salpetrige Säure abspalten. Die Reductionsproducte oder Endproducte weitergehender Zersetzung liefern Zucker, Oxalsäure etc.

Die Cellulose selbst liefert mit verdünnten Säuren Zucker, daher ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei der Nitrirung der Cellulose als Nebenproduct häufig nitrirte Zucker oder Nitrirungsproducte ähnlicher bei der Hydrolyse der Cellulose entstehender Spaltungsproducte bilden und dass diese einer nicht sehr sorgfältig nitrirten Cellulose in nicht unwesentlichen Mengen beigemengt sind[1]).

Als Beitrag zur Lösung der vorstehend erwähnten Fragen war eine genauere Kenntniss der Eigenschaften der reinen Nitrirungsproducte der Zucker und verwandter Kohlehydrate von Interesse, und wir haben deshalb solche Producte etwas umfangreicher untersucht.

Bis jetzt sind die Kenntnisse dieser Körper noch sehr lückenhaft. Man weiss schon aus den Untersuchungen von Schönbein, Sobrero, Reinsch, dass aus Trauben- resp. Rohr-Zucker mit Salpetersäure ohne Gasentwickelung klebrige, in Wasser unlösliche Massen entstehen, welche in der Kälte fest und brüchig, in der Wärme knetbar sind und erhitzt ohne Rückstand verpuffen. Später sind dann auch von Anderen ähnliche Angaben gemacht worden[2]).

Es ist ferner von Reinsch aus Milchzucker ein krystallisirter Salpetersäureester dargestellt worden. Die Angaben über die Eigenschaften und Zusammensetzung sind mangelhaft, zum Theil unrichtig; Analysen fehlen ganz oder, wo solche sich fanden, deckten sich die Resultate vielfach nicht mit den von uns in der vorläufigen Prüfung erhaltenen Zahlen, sodass eine Revision dieser Arbeiten nothwendig erschien.

Es sind deshalb die verschiedenen, hier zur Verfügung stehenden Repräsentanten der Zuckergruppe nitrirt, die entstandenen Ester sorgfältig gereinigt und dann näher studirt worden.

Im Allgemeinen wurde dabei so verfahren, dass die möglichst reine, trockne, feingepulverte Substanz in auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 eingetragen und so gelöst wurde und hierauf tropfenweise kalte concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 zu der durch Eiswasser gekühlten salpetersauren Lösung zugegeben wurde. Hierbei entsteht nach einiger Zeit, bei einigen Zuckern rascher, bei anderen langsamer, Trübung und Abscheidung von Oeltropfen oder zuweilen (z. B. bei der Rhamnose) eines festen Niederschlags. In der Regel wurden auf 1 g des Zuckers 10 ccm

---

[1]) Vgl. auch: W. Will, diese Berichte 24, 400.

[2]) Rohrzucker: Sobrero, Ann. d. Chem. 64, 398; Schönbein, Jahresber. 1847/48, 1146; Reinsch, Jahresber. 1849, 49; Knop, Jahresber. 1850, 657.

Traubenzucker: Carey Lea, Zeitschr. f. Chem. 1868, 532.

Milchzucker: Reinsch, Jahresber. 1849, 470.

Salpetersäure und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Nach Zusatz der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben und hier zur vollständigen Abtrennung des Nitrirproducts von dem Säuregemisch, wenn nöthig, einige Zeit ruhig stehen gelassen. In der Regel waren die Lösungen fast farblos, zuweilen, wie bei Nitrirung der Ketosen, durch Stickoxyde schwach gelb gefärbt. Nach Abscheidung aus der Säure wurden die Producte mittels viel Eiswasser rasch abgespült, dann in einen Mörser übergeführt und unter Durchkneten bei fortwährendem Wechsel des Eiswassers solange gewaschen, bis die saure Reaction fast völlig verschwunden war. Die Producte wurden dabei meist fest und zerreiblich. Einige blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur fest, sodass sie auf Thon getrocknet und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter verarbeitet werden konnten, andere wurden, sobald die Temperatur des Wassers über den Nullpunkt stieg, wieder weich, zähe, syrupartig; sie mussten direct aus dem Mörser in Alkohol gelöst und aus der Lösung fractionirt abgeschieden werden. Theilweise wurden sie so direct krystallisirt erhalten, theilweise schieden sie sich als wasserklare ölige Producte ab, die erst nach mehrmaligem Fractioniren und längerem Stehen erstarrten. Die Mehrzahl der Nitrirungsproducte wurde so krystallisirt erhalten, einige nur in charakteristischen traubenartigen Aggregaten, die ein krystallinisches Aussehen haben, aber bei näherer Prüfung sich als amorph erwiesen. Die Producte aus Glukose und Xylose konnten trotz zahlreicher Bemühungen bis jetzt nur als in der Kälte feste, zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, fadenziehende Massen erhalten werden.

Im Allgemeinen sind die so hergestellten Salpetersäureester löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol (wenigstens in der Siedehitze), unlöslich in Wasser und Ligroïn. Concentrirte Salpetersäure löst sie leicht, concentrirte Schwefelsäure fällt sie aus der Lösung meist ölartig wieder aus. In concentrirter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Chlorentwickelung ein, bei den Monosacchariden anscheinend leichter, als bei den Disacchariden; durch Kochen mit Wasser werden sie allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt und so langsam in Lösung gebracht. Alkalien zersetzen die Ester leicht unter Bildung von stickstoffärmeren oder stickstofffreien Producten Die Nitrirungsproducte reduciren leicht Fehling'sche Lösung in der Wärme, sie drehen die Ebene des polarisirten Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Entwickelung gelber Dämpfe zwischen 120—140°, vereinzelt auch bei noch höherer Temperatur, bei raschem Erhitzen unter Explosion. Auch bei langandauerndem Erwärmen bei 50°, zuweilen auch beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur im

Sonnenlicht zersetzen sich die Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch.

Die Versuche sind weiter ausgedehnt worden auf die einfachen Glucoside, welche durch die Arbeiten von E. Fischer leicht zugängliche Verbindungen geworden sind. Sie lassen sich gut nitriren, geben, soweit sie untersucht sind, krystallisirte Salpetersäureester, welche, wie unten gezeigt werden soll, etwas beständiger sind, als die Salpetersäureester der entsprechenden Zucker. Im Uebrigen sind sie in ihren Eigenschaften den letzteren nahe verwandt.

Schliesslich sind noch einige Beobachtungen über die Nitrirung von Stärke und Holzgummi zu erwähnen.

Soweit es sich zur Identificirung der erhaltenen Producte nach ihrer Entstehung und ihrem Verhalten als ausreichend erwies, haben wir uns auf Bestimmung des Stickstoffs beschränkt. Dieselbe ist in der Regel nach der Methode von Lunge-Lubarsch ausgeführt worden. Nur in einzelnen Fällen erschien eine vollständige Analyse zweckmässig.

Hr. Prof. Tenne hatte die Güte, die für diesen Zweck genügend ausgebildeten Krystalle krystallographisch zu bestimmen.

Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf:

1. Monosaccharide.

a) Pentosen.

Rhamnose.

Von den zur Gruppe der Pentosen gehörigen Verbindungen ist, soweit in der Literatur gefunden werden konnte, nur Rhamnose, also eine Methylpentose, nitrirt worden. Hlasiwetz und Pfaundler[1]) erhielten durch Eintragen von Rhamnose in Salpeterschwefelsäure ein Trinitrat $C_6H_9(O.NO_2)_3O_2$, das als Nitroisodulcitan bezeichnet wurde. Es wird als eine amorphe, in Alkohol leicht lösliche, unter 100° schmelzende Verbindung beschrieben.

Wird bei der Nitrirung der Rhamnose so verfahren, wie dies oben als die hier bei den folgenden Versuchen benutzte Methode geschildert ist, so entsteht ein Körper, der sich beim Eintropfen der Schwefelsäure in die Salpetersäure als krystallinische Masse abscheidet. Der Krystallbrei wurde, da er sich aus der concentrirten Säure schlecht absaugen lässt, langsam in viel Eiswasser gegossen, abgesaugt, bis zur Neutralität mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf einer Thonplatte aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Product stellt derbe, farblose, wasserklare, rhombische, spiessige oder stabförmige Krystalle dar mit ca. 62° und 118° messenden Seitenwinkeln. Die Endigungen bestehen bei den spiessigen Krystallen

[1]) Ann. d. Chem. 127, 364.

aus allmählich in einander übergehenden steilen Pyramiden, bei den stabförmigen dagegen aus stumpfen brachydomatischen Gestalten, sodass eine hemimorphe Ausbildung der Substanz wahrscheinlich ist. Den stabförmigen Krystallen entsprechen die Krystalle aus Eisessig. Sie sind optisch orientirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Leichter löslich noch ist die Substanz in Aceton, Eisessig oder Methylalkohol und wird beim Eindunsten aus diesen Lösungsmitteln in dicken, farblosen Prismen ausgeschieden. Die Analyse zeigt, dass ein Tetranitrat entstanden ist.

$C_6H_8O_{13}N_4$. Ber. N 16.25,
Gef. » 16.10, 16.06.

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme, dreht die Polarisationsebene nach links, $[\alpha]_D^{20°} = -68.4°$, in 2.3-procentiger methylalkoholischer Lösung gemessen. Wird die Substanz im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, so beginnt kurz nach dem Schmelzen bei etwa 136° eine lebhafte Zersetzung unter Gasentwickelung. Bei der Lagerung in einer Temperatur von 50° zeigte sich die Verbindung im Vergleich mit anderen Zuckernitraten ziemlich beständig. Sie verlor unter diesen Bedingungen in einem Monat etwa 1.2 pCt. an Gewicht.

Arabinose.

Die Nitrirung der Arabinose zu einem Tetranitrat vollzieht sich glatt in der angegebenen Weise. Die Substanz bedarf eines etwas grösseren Ueberschusses an concentrirter Schwefelsäure, um aus der salpetersauren Lösung abgeschieden zu werden. Das Product ist anfangs ölig, wird dann nach und nach körnig und lässt sich nach Einbringen in Eiswasser, wobei eine weitere Ausscheidung statt hat[1]), pulverisiren. Man behandelt das Rohproduct zunächst mit wenig kaltem, 90-procentigem Alkohol und löst dann in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdunsten der Lösung erhält man farblose Krystalle des Tetranitrats, welche bei 85° schmelzen. Dieselben sind monoklin; 0P (001), $-\frac{P}{2}$ (111), $+mP\bar{\infty}$ (h01); optische Axenebene $= \infty P\infty$ (010).

$C_5H_6O_5(NO_3)_4$. Ber. 16.97. Gef. 16.75.

Die Substanz ist in Alkohol und den genannten Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich, als das Rhamnosetetranitrat. Die Lösung ist linksdrehend und zwar dreht eine frisch bereitete Lösung stärker, als eine längere Zeit aufbewahrte. $[\alpha]_D^{20°}$ wurde gefunden in 4.4-procentiger alkoholischer Lösung nach Fertigstellung der letzteren $= -101.3°$, nach etwa 20 Stunden $= -90°$. Fehling'sche

[1]) Aus 4 g Arabinose wurden auf Zusatz von Schwefelsäure 4.8 g, durch Eingiessen in Eiswasser weitere 0.3 g Ester erhalten.

Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen findet Zersetzung unter Gasentwickelung bei einer Temperatur von 120° statt. Auch bei andauerndem Erwärmen auf 50° ist das Product wenig beständig. Schon nach 24 Stunden waren 1.5 pCt. Gewichtsverlust beobachtet, nach etwa 4 Tagen war die Masse blasig aufgequollen und eine Gewichtsabnahme von etwa 40 pCt. eingetreten.

Xylose.

Bei der üblichen Nitrirung wird diese Substanz in ein in Wasser unlösliches, dünnflüssiges Oel übergeführt, in welchem nach längerem Stehen einzelne Krystallnadeln sich abschieden, die sich langsam vermehrten. Das Oel ergab bei der Analyse einen Stickstoffgehalt von 15.81 pCt.; für die Krystalle, die den Schmelzpunkt 141° zeigten, wurde derselbe zu 14.57 pCt. ermittelt. Es liegt offenbar ein Gemenge vor, das im Wesentlichen aus dem Tetranitrat besteht, dem etwas dieses, seiner Natur nach noch nicht näher aufgeklärten, krystallisirten Productes beigemengt ist.

Wird die Nitrirung derart ausgeführt, dass die Substanz nicht in Salpetersäure, sondern sofort in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen wird, so entsteht an Stelle des leichtflüssigen Oels eine in Eiswasser festwerdende, darin zerreibliche Masse. Behandelt man dieses Product mit Alkohol, so lässt sich in erheblicher Menge hieraus ein aus alkoholischer Lösung in aneinandergereihten Kügelchen krystallisirender Körper gewinnen, der zwischen 75° und 80° schmilzt und die Zusammensetzung des Dinitrats eines Xyloseanhydrids besitzt, bei dem aus 1 Mol. Xylose 1 Mol. Wasser ausgetreten ist.

$C_5H_6O_4(NO_3)_2$. Ber. N 12.61.
Gef. » 12.94.

Daneben entsteht ein öliges Product, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Tetranitrat mit diesem Product darstellt.

b) Hexosen.

I. Nitrate der Aldosen.

Glucose

In der Literatur findet sich eine Angabe von Carey Lea[1]), nach welcher durch Behandeln von Traubenzucker mit Salpeterschwefelsäure eine Nitroglucose erhalten wird in Form eines weissen, pulverigen, explodirenden Products, das in Wasser fast unlöslich, in Aether oder Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist. Die Verbindung soll durch Lösen in Alkohol und Aether und Fällen mit Wasser als amorphe, zuweilen allmählich krystallinisch werdende Masse erhalten werden.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868, 532; Bull. soc. chim. (2) 10, 415.

Bei unseren Versuchen ist es bis jetzt nicht gelungen, ein bei gewöhnlicher Temperatur festes krystallisirtes Nitrat des Traubenzuckers oder auch nur ein theilweise krystallisirtes Product zu erhalten.

Wenn man, wie oben beschrieben, nitrirt, so erhält man, auch bei Anwendung sorgfältig gereinigten Traubenzuckers[1]), auf Zusatz der Schwefelsäure zur Lösung der Glucose in Salpetersäure nur eine ölige Ausscheidung, die nach der Reinigung eine wasserklare, zähflüssige Masse darstellt. In Eiswasser wird diese langsam hart und zerreiblich, sobald aber die Temperatur über den Nullpunkt steigt, wird das Reactionsproduct wieder weich und klebrig. Trotz mehrfacher Lösung in Alkohol und häufigen fractionirten Abscheidens aus dieser Lösung wurde stets bei allen Fractionen das gleiche Resultat erhalten. Wenn man das dickflüssige, fadenziehende Product durch Kältemischung abkühlt, wird es spröde und lässt sich pulvern, das Pulver ist aber bei einer Temperatur von etwa 10° schon wieder geschmolzen.

Die Analyse stimmt auf eine 5-fach nitrirte Glucose.

$C_6H_7O_6(NO_2)_5$. Ber. N 17.28. Gef. 16.92, 17.01.

Das Nitrat ist sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn, reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und zeigt eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{20°} = 98.7°$ in 6-procentiger alkoholischer Lösung. Es ist eine wenig beständige Substanz. Im Schmelzröhrchen wurde der Zersetzungspunkt bei 135° beobachtet. Eine bei 50° gelagerte Probe ergab nach 24 Stunden einen Gewichtsverlust von ca. 38 pCt. Es ist sehr schwer, ein vollständig säurefreies Product darzustellen. Auch in der Nitrirsäure erleidet das anfangs ölig abgeschiedene Pentanitrat eine langsam, aber stetig weiterschreitende Zersetzung, über welche weiter unten berichtet wird.

Galactose.

Sehr ähnlich dem Verhalten der Glucose ist das der Galactose beim Nitriren. Verwandt wurde ein reines, schön krystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt 160°.

Bei Zufügung der Schwefelsäure zu der Lösung des Zuckers in der Salpetersäure scheidet sich das Nitrat in Oeltropfen ab, die sich an der Oberfläche vereinigen. Das Oel wird in Eiswasser fest und lässt sich dann zerreiben, was nothwendig ist, um die Säure völlig auszuwaschen; bei gewöhnlicher Temperatur erweicht die feste Substanz aber wieder zu einer zähen, wachsartigen Masse. Wird dieselbe mit Alkohol übergossen und 24 Stunden stehen gelassen, so ist ein Theil in Lösung gegangen, ein anderer in Form eines weissen Pulvers zurückgeblieben. In der Lösung ist neben einer weiteren Menge der

[1]) Soxhlet, Journ. für prakt. Chem. [2] 21, 242 ff.

nachstehend beschriebenen Verbindungen eine noch nicht näher untersuchte ölförmige Substanz enthalten. Der Rückstand kann nach dem Trocknen auf einem Thonteller, der die Mutterlauge gut einsaugt, durch Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst werden und scheidet sich bei langsamer Verdunstung in rosettenartig angeordneten Krystallen aus, denen sich bei weiterem Eindunsten dünne, farblose Nadeln beimengen. Durch fractionirte Abscheidung aus Alkohol lassen sich die beiden Krystallisationen leicht rein gewinnen.

Das schwerer lösliche α-Product, das in reinem Zustande feine, büschelförmig gruppirte, wasserhelle Nadeln darstellt, welche orientirt auslöschen, schmilzt rein bei 115—116°, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme und zeigt einen Drehungswinkel $[\alpha]_D^{20} = 124.7^0$ in 4-procentiger alkoholischer Lösung. Die im Schmelzrohr ermittelte Zersetzungstemperatur lag bei 126°. Beim Erhitzen auf 50° erfolgte Zersetzung erst nach etwa 10 Tagen, der Gewichtsverlust betrug dann ca. 42 pCt.

Die Analyse zeigt, dass ein Pentanitrat der Galactose vorliegt.

Ber. N 17.28. Gef. N 17.08, 17.27.

Das zweite, bei 72—73° schmelzende Nitrat, das β-Product, krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Dieselben sind monoklin, zeigen eine Combination von Prisma, vorderem Pinakoïd und ungleichmässig ausgebildeten, gerundeten Pyramiden. Eine nicht ganz scharfe Spaltbarkeit geht parallel einer gegen das vordere Pinakoïd einseitig geneigten Endfläche; auf diesen beiden Flächen orientirte Auslöschung. Im convergenten polarisirten Licht erscheint auf dem vorderen Pinakoïd ein Axenaustritt randlich, auf der Spaltfläche mehr der Senkrechten genähert. Die Axenebene ist das seitliche Pinakoïd. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, zeigt eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -57^0$ in 6.7-procentiger alkoholischer Lösung und zersetzt sich im Schmelzrohr bei etwa 125°.

Die Analyse zeigt, dass auch diese Verbindung fünf Salpetersäurereste enthält.

Ber. N 17.28. Gef. N 17.08.

Es entstehen also bei der Nitrirung 2 Pentanitrate der Galactose, eine rechts- und eine links-drehende Modification neben einander. Aehnliches ist bekanntlich von verschiedenen Seiten bei der vollständigen Acetylirung der Glucose und der Galactose nachgewiesen worden, insofern bei der Acetylirung der Glucose und anscheinend auch bei der Acetylirung der Galactose je nach den Acetylirungsbedingungen verschiedene Pentaacetylverbindungen aufgefunden wurden[1]). Beim Erwärmen auf 50° war nach 24 Stunden unter Aufschäumen Zersetzung eingetreten. Der Gewichtsverlust betrug 41.7 pCt.

[1]) Fudakowsky, diese Berichte 11, 1071; Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 2207.

Es ist versucht worden, wie durch eine Aenderung der Nitrirungsbedingungen das oben beschriebene Resultat abgeändert und der Verlauf der Nitrirung beeinflusst wird.

Demgemäss sind eine Anzahl Nitrirungen statt bei 0° bei 15° und mit wechselnder Zeitdauer der Einwirkung der Nitrirsäure vorgenommen worden. Es wurde aber stets ein Gemenge der beiden Pentanitrate der Galactose erhalten.

d. Mannose.

Die Mannose wird tropfenweise in die gekühlte Salpetersäure eingetragen. Auf Zusatz der Schwefelsäure scheidet sich das Reactionsproduct als zähe Masse ab, die unter Eiswasser zerrieben und auf Thonscheiben getrocknet werden kann. Das Product wurde mit wenig verdünntem kaltem Alkohol abgespült, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung langsam abgedunstet. Dabei scheiden sich feine, durchsichtige, rhombische Nadeln ab, mit ca. 45 resp. 135° messenden Seitenwinkeln. Sie sind optisch orientirt (auslöschend ‖ der Seitenkante) und schmelzen bei 81—82°. Die Analyse zeigt, dass auch hier ein Pentanitrat vorliegt. Fehling'sche Lösung wird durch die Verbindung, wenn auch relativ langsam, in der Wärme reducirt. Die Substanz ist rechtsdrehend $[\alpha]_D^{0} = 93.3^0$ in 5-proc. alkoholischer Lösung. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr lag bei 124°. Der Lagerversuch bei 50° ergab schon nach 24 Stunden einen Gewichsverlust von 46 pCt.

II. Nitrate der Ketosen.

Die Ketosen zeigen bei der Nitrirung ein etwas anderes Verhalten, als die Aldosen. Während bei letzteren ausnahmslos ein oder mehrere Pentanitrate als Reactionsproduct isolirt werden konnten, ist dies bei den untersuchten Ketosen *d*-Fructose (Lävulose) und Sorbose (Sorbinose) nicht gelungen. Die Ursache scheint in der leichten Zersetzlichkeit solcher Verbindungen unter Anhydridbildung zu liegen, da der Nachweis nitrirter Anhydride, wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei etwas höherer Temperatur statt hatte, leicht gelang.

Lävulose.

Während bei der Einwirkung der Nitrirsäure auf die Zucker der Aldose-Gruppe das Reactionsproduct bei vorsichtiger Arbeit und nicht zu langem Stehen stets farblos erhalten wurde, scheidet sich, wenn in gleicher Weise die Lävulose nitrirt wird, ein öliges, schon bei der Abscheidung schwach gelblich gefärbtes Product ab unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Säurelösung. Beim Stehen verstärkt sich diese Färbung der Reactionsflüssigkeit allmählich, das Oel scheidet sich sehr schlecht und in geringer Ausbeute ab, das Säuregemisch bleibt trübe. Trennt man das Oel von der Nitrirflüssigkeit und wäscht mit

Eiswasser, so erhält man ein zerreibliches Product, das bei gewöhnlicher Temperatur wieder zusammenbackt und klebrig wird. Dies wurde in Alkohol gelöst und durch Verdunstung fractionirt abgeschieden. Auf diese Weise konnten aus dem Oel zwei Krystallisationen gewonnen werden.

Es ergab sich bald, dass bessere Ausbeuten an beiden Producten erhalten werden, wenn die Nitrirung nicht bei 0°, sondern bei etwa 15° durchgeführt wird. Das dann erhaltene Nitrirproduct wird rascher fest und kann durch Schütteln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol zerlegt werden. Hierbei scheidet sich ein anscheinend gallertartiger Niederschlag ab, der sich auf Thon trocknen lässt. Fractionirt man diesen Niederschlag nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol, so scheiden sich zuerst durchsichtige, gallertartige, warzenähnliche Aggregate (α) ab, später erscheinen dann kleine, weisse, kuglige Ansätze (β). Giesst man die alkoholische Lösung rechtzeitig ab, so lassen sich beide Producte leicht isoliren.

Die erste Abscheidung verliert beim Trocknen auf Thon die Durchsichtigkeit, vielleicht unter Alkoholabgabe. Man krystallisirt noch zweimal aus Alkohol um und erhält dann einen in glänzenden, farblosen, schnell verwitternden Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 137—139° schmilzt. Die aus der Mutterlauge der Abscheidung α sich abscheidenden kugligen Krystalle müssen ebenfalls vor zu weit gehendem Eindunsten abgetrennt werden, da sich schliesslich noch ein Oel abscheidet, das die Krystallisation hindert.

Auch die Substanz (β) lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren und wird so in weissen kugelförmigen Aggregaten erhalten, welche bei 48—52° schmelzen. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, da die Substanz beim Erwärmen zuerst zähflüssig wird und sich dann in einzelnen Tröpfchen an der Wandung des Schmelzröhrchens ansetzt.

Die Analysen beider Producte ergaben

für α	für β
24.85 pCt. C	24.47 pCt. C
2.57 » »	2.55 » »
14.12 » N	13.83 » N

Darnach stimmt die Zusammensetzung für beide Verbindungen mit derjenigen eines um 1 Mol. Wasser ärmeren Trinitrats der Lävulose überein.

$C_6H_7O_5(NO_2)_3$. Ber. C 24.24, H 2.36, N 14.14.

Es lag die Vermuthung nahe, dass die beiden beschriebenen Trinitrate erst nachträglich aus einem anfangs durch Wasserabspaltung gebildeten Anhydrid entstanden seien. Dabei war nicht ausgeschlossen, dass in den Mutterlaugen der Trinitrate auch noch das Pentanitrat enthalten sei. Es wurde daher dieses Oel aus den Mutterlaugen ab-

geschieden und analysirt. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts ergab 12, 12.47, 12.71 pCt. in verschiedenen aus alkoholischer Lösung erhaltenen Fractionen, also Zahlen, welche zeigen, dass hier ein unverändertes Pentanitrat, welches wohl nach dem Reactionsverlauf bei Nitrirung der Glucosen hätte erwartet werden sollen, jedenfalls nicht mehr vorliegt. Wenn also ein solches in der ersten Phase der Einwirkung der Nitrirlösung entsteht, so ist es offenbar sehr unbeständig und wird unter den benutzten Nitrirungsbedingungen rasch zersetzt.

Die Versuche hatten den gleichen Erfolg, ob sie mit krystallisirter Lävulose aus Invertzucker oder ob sie mit reinster Inulinlävulose durchgeführt wurden.

Um zu prüfen, ob die Anhydridbildung dem Einfluss der Schwefelsäure zugeschrieben werden müsse und bei Nitrirung mit Salpetersäure allein vermieden werden könne, wurde auch eine Nitrirung ohne Schwefelsäure vorgenommen. Die Abscheidung des Nitrats aus der concentrirten Salpetersäure 1.52 erfolgt durch langsames Eintragen in Eiswasser, die Verarbeitung des ausgeschiedenen Products wie angegeben. Auch hier wurden die beiden beschriebenen Lävulosannitrate erhalten.

Das α-Lävulosantrinitrat vom Schmp. 137—139° ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Es zeigt Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +62^0$ in 1-procentiger methylalkoholischer Lösung. Fehling'sche Lösung wird reducirt beim Erwärmen, aber scheinbar langsamer, als durch das β-Product. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr wurde bei 145° beobachtet. Bei der Lagerung bei 50° erwies es sich bemerkenswerth beständig. Innerhalb 6 Monaten hat die Verbindung noch nicht merklich an Gewicht verloren.

Das β-Lävulosantrinitrat bildet weisse kugelige Aggregate, die leicht in kaltem Alkohol und den übrigen vorgenannten Lösungsmitteln löslich sind. Es dreht schwächer rechts, als die α-Verbindung: $[\alpha]_D^{20} = 20^0$ in 5-procentiger alkoholischer Lösung. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr wurde bei 135° beobachtet. Bei der Lagerung bei 50° trat nach 8 Tagen Gewichtsverlust von 1—3 pCt. unter Aufblähen der Masse ein.

In der Literatur findet sich von Gélis[1]) ein Lävulosan beschrieben, das aus Rohrzucker entsteht, wenn derselbe schnell auf 160° erhitzt wird und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten wird.

Wir haben dieses Product nach diesen Angaben dargestellt, dabei etwa eine Stunde lang erhitzt. Man erhält dann aus dem Rohrzucker eine braune, beim Erkalten zu einer spröden glasigen Masse erstarrende Substanz, welche nach dem Zerreiben stark Feuchtigkeit

[1]) Dingl. polyt. Journ. 1859, 438; Compt. rend. 48, 1062.

anzieht und dabei backend wird. Dieses Product, in der üblichen Weise nitrirt und in gleicher Weise verarbeitet, wie dies für die Nitrate der Lävulose angegeben ist, liefert die vorbeschriebenen beiden Lävulosannitrate. Die Analysen ergaben, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen und die Verbindungen daher von einer Verunreinigung durch eine höher nitrirte Substanz nicht völlig befreit werden konnten, etwa 0.4 pCt. zu hohe Stickstoffwerthe, aber der Schmelzpunkt und das ganze Verhalten der Verbindungen lassen an der Identität mit α- und β-Lävulosannitrat kaum einen Zweifel [1]).

Sorbinose.

Die Einwirkung der Nitrirsäure erfolgt ebenso, wie dies bei der Lävulose beobachtet wurde.

Isolirt konnte hier nur eine Verbindung werden, welche sich in ihrem Verhalten dem β-Lävulosannitrat nähert. Dieses Sorbinosannitrat schmilzt bei 40—45° (unscharf) und ergab einen Stickstoffgehalt von 14.04 pCt. (berechnet für ein Sorbinoseanhydridtrinitrat $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ 14.14 pCt.).

Auch hier entsteht nebenbei ein öliges Product, das noch nicht näher untersucht werden konnte. Es wurde beobachtet, dass die Nitrirung bei 15° bessere Ausbeuten, als bei 0° an dem bei 45° schmelzenden Product ergab.

c) Heptosen.

α-Glucoheptose.

Durch die Güte von Hrn. E. Fischer waren wir in der Lage, auch einen Versuch mit einer Heptose, der α-Glucoheptose, auszuführen. Man erhält eine an der Oberfläche des Säuregemisches sich abscheidende zähe Masse, die in Eiswasser rasch fest wird und gut pulverisirt werden kann. Das Product wurde mit kaltem Alkohol abgespült und dann in Alkohol gelöst. Es schieden sich beim Verdunsten schön ausgebildete, durchsichtige Nadeln ab, die bei 100° schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu + 104.8° in 3.4-procentiger alkoholischer Lösung gefunden. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Wie zu erwarten, ist die Substanz ein Hexanitrat der α-Glucoheptose.

$C_7H_8O_7(NO_2)_6$. Ber. N 17.50. Gef. 17.39.

2. *Glucoside.*

Die Nitrirung der Monosaccharide führt, wie die vorstehenden Versuche zeigen, zur Bildung von Salpetersäureestern, welche, soweit nicht gleichzeitig andere Reactionen sich vollziehen (wie bei den Ketosen), stets sehr wenig haltbare Verbindungen darstellen. Es

[1]) Der Gegenstand soll noch weiter untersucht werden.

liegt nahe, diese Neigung zur Zersetzung mit in der Gegenwart der Aldehydgruppe zu suchen, zumal die Salpetersäureester der entsprechenden Alkohole, z. B. des Mannits, sehr viel beständiger sind. Es war daher zu erwarten, dass, wenn man statt der Monosaccharide die nach den Angaben von E. Fischer dargestellten einfachen Glucoside, welche keine intacte Aldehydgruppe mehr besitzen, der Nitrirung unterwarf, man zu haltbareren Salpetersäureestern gelangen würde.

Zunächst ist die Nitrirung des *α*-Methylglucosids und des *α*-Methyl-*d*-Mannosids durchgeführt worden.

α-Methylglucosidtetranitrat scheidet sich, wenn das *α*-Methylglucosid (E. Fischer, diese Berichte 26, 2400), wie beschrieben, zunächst in kalter Salpetersäure gelöst und dann die Lösung tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt wird, als Oelschicht auf der Säure ab. Das Product wird beim Waschen mit Eiswasser bald fest und kann dann in der üblichen Weise aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so schöne, glänzende, farblose, quadratische Tafeln, welche eine Combination von Basis (nach welcher die Krystalle tafelförmig entwickelt sind) mit schmalen Flächen der Pyramide darstellen, deren Randkante ca. 126.5—127° misst. Die Krystalle sind optisch einaxig negativ, doppelbrechend, schmelzen bei 49—50° und geben bei der Analyse Zahlen, die für ein Tetranitrat stimmen.

$C_7H_{10}O_8(NO_3)_4$. Ber. N 14.97.
Gef. » 15.18, 15.09.

Es gelingt leicht, das Glucosid aus dem Nitrat wieder zu regeneriren, wenn man es in alkoholischem Ammoniak löst, Schwefelwasserstoff in der Kälte bis zur Sättigung einleitet und das Ganze 24 Stunden ruhig stehen lässt. Man destillirt dann ab und nimmt den Rückstand mit reinem Alkohol auf, aus dem dann reines Methylglukosid in guter Ausbeute auskrystallisirt.

Der Salpetersäureester zeigt starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20°} = 140°$ in 6.2-procentiger alkoholischer Lösung. Fehling'sche Lösung wird nach längerem Erwärmen allmählich reducirt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 135°. Beim Lagern bei 50° hatte es nach 5 Tagen etwa 0.7 pCt., nach 12 Tagen 26 pCt.[1]) an Gewicht verloren. Es erweist sich das nitrirte Glucosid also als wesentlich beständiger, als die nitrirte Glucose, wenn es auch im Sonnenlicht und bei etwas erhöhter Temperatur noch zur Selbstzersetzung neigt.

Methyl-*d*-mannosidtetranitrat.

Die Nitrirung verläuft genau wie bei dem Methylglucosid. Das mit Eiswasser gewaschene Oel wird fest und krystallisirt dann aus

[1]) Der Rückstand enthielt dann noch 10.36 pCt. Stickstoff. Der Verlauf der Reaction wird eingehender studirt.

Alkohol in feinen asbestartigen Nadeln vom Schmp. 36°. $[\alpha]_D^{20°}$ wurde zu 77° in 2.5-procentiger alkoholischer Lösung gefunden. Es verlor bei 50° gelagert nach 10 Tagen etwa 1.3 pCt., nach 12 Tagen etwa 7 pCt. an Gewicht.

3. *Bisaccharide.*

Mit Ausnahme des Rohrzuckers lassen sich die Bisaccharide leicht zu bei gewöhnlicher Temperatur festen Salpetersäureestern nitriren. Auch hier gelang es meist, die gepulverten und mit Eiswasser gut gewaschenen Producte nach Abspülen mit etwas kaltem Alkohol, durch Lösen in Methyl- oder Aethyl-Alkohol rein und aus diesen Lösungen krystallisirt zu erhalten.

Rohrzucker.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure ist schon von Schönbein (Jahresber. d. Chem. 1847, 1146) studirt worden. Das Product dieser Reaction ist unter dem Namen Knallzucker bekannt geworden. In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten[1]) verzeichnet, welche sich mit diesem Körper beschäftigen, für den, wenn auch bis jetzt ohne grossen Erfolg, verschiedene technische Verwendungen in Vorschlag gebracht wurden.

Das Product wird als eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse beschrieben, welche durch Abkühlung fest und zerreiblich wird, bei etwa 30° schmilzt, explosive Eigenschaften hat und wenig stabil ist. Elliot spricht der Verbindung auf Grund derselben Analysen zunächst die Zusammensetzung eines Pentanitrats, dann nach Bekanntwerden der Octoacetate die eines Octonitrats zu.

Die Resultate unserer Versuche ergaben, dass in der That bei gut geleiteter Nitrirung zunächst ein sogen. Oktonitrat entsteht. Die Nitrirung geschah wie bei den Monosacchariden. Das unter Eiswasser zerriebene und so von aller Säure befreite Product wurde mehrfach in Alkohol aufgenommen und fractionirt abgeschieden. Verdunstet eine alkoholische Lösung des Körpers bei etwa 0°, so scheidet sich derselbe in Form baumförmig aneinander gereihter Kügelchen ab, die ein krystallinisches Aussehen besitzen, aber bei näherer Untersuchung sich als amorph erwiesen. Zahlreiche Bemühungen, ein krystallisirtes Product zu erhalten, misslangen auch bei Anwendung reineren Candis-Zuckers und Abänderung der Nitrirbedingungen in mancherlei Weise. Die Substanz schmolz unscharf bei etwa 28—29°.

---

[1]) Vergl. Svanberg, Berz. Jahresber. 27, 389; Sobrero, Ann. d. Chem. 64, 398; Reinsch, Jahresber. 1849, 469; Vohl, Ann. d. Chem. 70, 360; A. u. W. Knop, Jahresber. 1852, 657; Elliot, Journ. Amer. Chem. Soc. 4, 147.

Dies Product wurde analysirt und ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Octonitrats stimmen.

$C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. Ber. N 15.95, gef. N 15.87, 15.72.

$[\alpha]_D^{20}$ wurde in 3.4-procentiger alkoholischer Lösung zu 52.2° ermittelt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr lag bei 135°.

Der Salpetersäureester des Rohrzuckers ist wenig beständig. Lagert man ihn bei 50° ein, so zersetzt er sich bald. Schon nach 3 Tagen wurde Gewichtsverlust von 11 pCt. unter Blasenwerfen und Aufschäumen der Substanz beobachtet. Auch in der Säurelösung war die Verbindung unbeständig. Lässt man sie einige Tage vor der Weiterverarbeitung in der Nitrirsäure stehen, so scheidet sich beim Aufnehmen des Oeles in Alkohol ein weisses Pulver ab, das sich bei der Analyse als stickstoffärmer, als das ursprüngliche Octonitrat erwies.

Milchzucker (Lactose).

Der Milchzucker ist der einzige Vertreter der Zuckerreihe, aus welchem schon früher durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure eingehender beschriebene, krystallisirte Salpetersäureester erhalten worden sind. Die bisherigen Angaben weichen aber wesentlich von den von uns erhaltenen ab. Reinsch (Jahresber. prakt. Pharm. 18, 102; Jahresber. der Chem. 1849, 469) giebt an, dass das aus dem Milchzucker durch Nitriren erhaltene Product dieselben Eigenschaften besitze, wie das aus dem Rohrzucker erhaltene. Vohl (Ann. d. Chem. 70, 360) erhielt das Rohrzuckernitrat nie krystallisirt, dagegen das Milchzuckernitrat in perlmutterglänzenden, Hydratwasser enthaltenden Blättchen. Nähere Angaben über die Zusammensetzung finden sich nicht.

Eine eingehendere Mittheilung hat 1882 Gélis (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 14, I, 253; diese Berichte 15, 2238 Ref.) veröffentlicht. Er beschreibt ausführlich die Bildung zweier Nitrate des Milchzuckers bei der Einwirkung einer concentrirten Nitrirsäuremischung auf den Zucker und giebt auch Analysen der krystallisirten Producte, welche hiernach ein Pentanitrat und ein Trinitrat repräsentiren sollen. Diese Angaben waren von vornherein auffallend, da die Theorie doch die Bildung eines Octonitrats fordert, dessen Existenz noch durch die Herstellung des Octoacetylmilchzuckers (vergl. Schützenberger, Ann. d. Chem. 84, 74; Herzfeld, diese Berichte 18, 265; Schmöger, diese Berichte 25, 1452) wahrscheinlich war.

Wir haben daher zunächst die Darstellung der Milchzuckernitrate nach der von Gélis gegebenen Vorschrift wiederholt.

1 Theil getrockneter Milchzucker wurde mit 5 Theilen concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) und dem doppelten Vol. concentrirter

Schwefelsäure nitrirt. Das Product wurde in einem Mörser mit der Säure durchgeknetet, wobei es fest wurde. Es wurde, in Eiswasser eingetragen, zu einem Pulver zerrieben und bis zur Neutralisation gewaschen, dann auf Thon getrocknet. 100 g Milchzucker lieferten 185 g des Nitrats, während für ein Octonitrat 195 g hätten erwartet werden sollen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird daraus ein bei 145—146° schmelzendes, in Blättchen krystallisirtes Product erhalten. Gélis giebt für sein Pentanitrat den Schmelzpunkt 139—140° an, dasselbe scheint also hiernach und auch nach der Beschreibung mit diesem Product identisch zu sein. Die Analyse ergab aber Zahlen, welche von den von Gélis gefundenen stark abweichen. Derselbe giebt Analysenzahlen an, welche gut auf ein Pentanitrat stimmen: N 12.39, 12.33. Berechnet 12.34. Wir finden nach verschiedenen Methoden [1]) und bei verschiedenen Darstellungen 16.4, 15.89, 15.72, 15.48, während sich für die 8 Salpetersäurereste enthaltende Verbindung $C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$ 15.95 pCt. N berechnen. Darnach sind die Angaben von Gé nicht zutreffend und das höchste Nitrat der Lactose ist, wie es die Theorie erwarten liess, ein Octonitrat. Die Verbindung zeigt im Uebrigen die von Gélis beschriebenen Eigenschaften. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Sie ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20}$ wurde = 74.2° in 2.8-procentiger methylalkoholischer Lösung gefunden.

Die aus Methylalkohol gewonnenen Krystalle sind monoklin, eine Combination von vorderem und seitlichem Pinakoïd mit schief (einseitig geneigt) auf dieses Prisma aufgesetzter Endfläche. Sie stellen äusserst dünne, nach der vorderen Fläche ausgedehnte Täfelchen dar, die orientirt auslöschen. Auf der Tafelfläche tritt eine Axe eines optisch zweiseitigen Körpers senkrecht aus. Axenebene ist das seitliche Pinakoïd. An den aus Aethyl-Alkohol bei langsamer Verdunstung erhaltenen Krystallen, wie an den aus heissem Alkohol abgesetzten, unregelmässig umgrenzten Blättchen ward das gleiche optische Verhalten festgestellt. Krystallographisch verwendbare Messungen erlaubten aber auch die besten der Krystalle nicht.

Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei sehr langsamem Erhitzen im Schmelzrohr bei 135° (wie ihn auch Gélis für sein Pentanitrat angiebt) gefunden. Das Verhalten beim Lagern bei höherer Temperatur ist genauer studirt worden. Bei 50° verliert die Substanz nach 8 Tagen 0.7 pCt. an Gewicht, nach 40 Tagen etwa 40 pCt. Bei 75° hat die Verbindung nach 24 Stunden etwa 1 pCt., nach 54 Stunden 23 pCt. verloren. Bei 100° gehen in 10 Stunden über 20 pCt. weg. Dabei findet die Zersetzung des

[1]) Die Methoden sind theils nach Dumas, theils nach Lunge-Lubarsch, theils nach Schulze-Tiemann durchgeführt.

Lactosenitrats nicht gleichmässig durch die ganze Masse statt, sondern sie vollzieht sich an der Oberfläche. Die Krystalle bekommen den Anschein, als ob sie oberflächlich verwittert seien, aber auch bei einer Zersetzung, bei welcher 50 pCt. weggegangen sind, hat der Rückstand noch die Gestalt der unveränderten Krystalle und giebt an Alkohol noch unverändertes Milchzuckernitrat ab, als wenn der Gewichtsverlust nur auf einer Art Verdampfung beruhe. Thatsächlich hat Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure stattgefunden. Aehnliches ist bei der Lagerung der Nitrate von Maltose und Rhamnose beobachtet worden. Hier ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Es ist auch versucht worden, das in der Arbeit von Gé beschriebene Trinitrat der Lactose zu gewinnen. Verwendung von rauchender Salpetersäure von spec. Gewicht 1.45 zur Nitrirung gab noch grösstentheils das vorbeschriebene Octonitrat. Verwendet man aber sogen. rohe Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht (etwa das zehnfache) zur Lösung des Milchzuckers und etwa das zwanzigfache an concentrirter Schwefelsäure zur Ausfällung, so erhält man beim Waschen der zähen Ausscheidung mit Eiswasser ein in 75-procentigem Alkohol lösliches Product, neben dem vorbeschriebenen Octonitrat. Mehrmaliges Aufnehmen in verdünntem Alkohol und fractionirtes Verdunstenlassen liefert in den löslichen Parthieen ein bei 70° allmählich schmelzendes Product, das sich bei etwa 81° zersetzt.

Der Stickstoffgehalt dieser Fraction stimmt etwa auf ein Hexanitrat.

Ber. N 13.73. Gef. 13.27, 13.39.

Eine Substanz vom Schmp. 36° und der von Gé für sein Trinitrat gefundenen Zusammensetzung konnte bis jetzt nicht isolirt werden.

Maltose.

Die Maltose nitrirt sich leicht wie der Milchzucker. In gleicher Weise verarbeitet liefert sie, neben kleinen Mengen eines löslicheren Products, ein aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrat, das auch auf Zusatz von etwas Aceton zur Lösung und bei langsamem Verdunsten in derben, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, die bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen. Auch diese Verbindung ist ein Octonitrat.

$C_{12}H_{14}O_{11}(NO_3)_8$. Ber. N 15.95.
Gef. » 15.82, 15.85.

Die Verbindung dreht stark rechts: $[\alpha]_D^{20} = 128.6°$ in 3.5-proc. Eisessiglösung. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt, anscheinend leichter und stärker als von Rohrzuckernitrat. Bei 50° gelagert, verhält sie sich wie das Octonitrat des Milchzuckers. Nach 11 Tagen wurde eine Gewichtsabnahme von 1.3 pCt., nach 43 Tagen eine solche von 23 pCt. beobachtet.

Trehalose.

Dieser interessante Zucker aus der Trehalamanna lässt sich genau nach den für die Lactose gegebenen Vorschriften glatt nitriren. Das Rohproduct wird nach dem Trocknen mit kaltem, verdünntem Alkohol oder einer ungenügenden Menge warmen Alkohols ausgezogen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Der Ester wird so in perlmutterglänzenden, durchsichtigen, dem Lactoseoctonitrat sehr ähnlichen Blättchen erhalten, welche bei 124° schmelzen, die eine theilweise Umrandung zeigen und vielleicht rhombisch sind. Sie zeigen starke Doppelbrechung und sind nach der Längsrichtung der Blättchen auslöschend.

Octonitrat. Ber. N 15.95. Gef. 16.11.

Die Drehung wurde $[\alpha]_D^{18°} = 173.8°$ in 4-procentiger Eisessiglösung gefunden. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei 136° beobachtet.

Alle Biosen geben hiernach bei der Nitrirung glatt die Octonitrate.

4. *Trisaccharide.*

Raffinose (Melitriose).

Die Nitrirung erfolgte mit viel überschüssiger Salpetersäure 1.52, (1:10) und nachträglichem Zusatz von 20 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Das Reactionsproduct bildet eine zähe, teigige Masse, die mit Eiswasser gewaschen, mit verdünntem Alkohol extrahirt und dann aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält Abscheidungen, welche ähnlich denen des Nitrats des Rohrzuckers aus lauter kleinen, kugeligen Aggregaten bestehen, die fadenförmig aneinander gereiht sind und beim Erwärmen zu einheitlichen Tropfen zusammenfliessen. Krystalle konnten bis jetzt, trotz vielfachen Umkrystallisirens, nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 55° und 65°, innerhalb welchem Temperaturintervall die Substanz zuerst zusammensinterte und allmählich zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmolz. $[\alpha]_D^{20°}$ wurde zu + 94.9° in 3.6-procentiger alkoholischer Lösung ermittelt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei 136° gefunden. Bei 50° gelagert, zersetzte sich die Verbindung nach 3 Tagen unter Gasentwickelung. Es zeigte sich ein Gewichtsverlust von 9 pCt. Die Analyse stimmt auf einen Salpetersäureester mit 11 Salpetersäureresten.

$C_{18}H_{21}O_{16}(NO_3)_{11}$. Ber. N 15.42. Gef. N 15.39.

In vorstehenden Versuchen war die krystallwasserhaltige Raffinose verwendet worden; bei Nitrirung der wasserfreien wurde dasselbe Resultat erzielt.

Das auffallende Verhalten der Lävulose beim Nitriren hat noch zu einigen weiteren Versuchen Veranlassung gegeben.

Es ist bekannt, dass auch die anderen untersuchten Zucker, z. B. der Traubenzucker, durch Erhitzen Anhydride liefern, deren Verhalten bei der Nitrirung von Interesse schien.

Es ist zunächst versucht worden, solche nitrirte Anhydride darzustellen durch eine längere Einwirkung des Nitrirsäuregemisches auf das Nitrirproduct. Lässt man das Salpeterschwefelsäuregemisch mehrere Tage (5) mit der nitrirten Glucose in Berührung, so verändert sich letztere. Das Product lässt sich dann nach dem Einbringen in Wasser im Gegensatz zu dem Glukosepentanitrat leicht pulverisiren und auf Thon trocknen. Durch fractionirtes Ausziehen mit kaltem absolutem Alkohol und schliessliches Abdunsten der Lösungen gelingt es, eine Verbindung zu isoliren, welche in durchsichtigen, perlenartig aneinandergereihten Kügelchen (ähnlich dem Rohrzuckernitrat) sich ausscheidet und bei etwa 60°[1]) schmilzt. Mehrfach wiederholtes Lösen und fractionirtes Wiederabscheiden dieser Substanz ergab keine Aenderung in der Zusammensetzung. Die Substanz wurde analysirt und ergab einen Stickstoffgehalt von 15.29 und 15.17.

Nun hat Gélis[2]), in ähnlicher Weise wie aus dem Rohrzucker, durch Erhitzen des Traubenzuckers auf 170° ein Glucosan erhalten, das wir in gleicher Weise hergestellt und dann nitrirt haben. Auch hier erhielt man ein zähflüssiges Reactionsproduct, das unter Eiswasser zerrieben, auf Thon getrocknet, und aus absolutem Alkohol fractionirt ausgeschieden wurde. Man erhält so dieselben traubenartig verketteten Kügelchen von krystallinischem Aussehen, die bei etwa 60° unscharf schmelzen, wie sie durch längere Einwirkung des Nitrirgemisches auf das Glucosenitrat entstanden sind. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 15.27 pCt.

Es ist also hier ebenfalls ein anscheinend wasserärmeres Nitrat entstanden, das aber nicht wie bei der Lävulose einfach durch Verlust eines Moleküls Wasser resp. zweier Salpetersäurereste aus dem Pentanitrat entstanden ist. Die Natur dieses Körpers bedarf noch näherer Aufklärung[3]).

[1]) Die Substanz beginnt bei 53° zu schmelzen und ist bei 62° vollständig geschmolzen.

[2]) Jahrb. 1860, 510.

[3]) Es muss hinzugefügt werden, dass bei einer Einwirkungsdauer von 8—9 Tagen ein noch stickstoffärmeres Product erhalten wird (14.61 und 14.53 pCt. N); die Ausbeute betrug 17.5 g aus 25 g Zucker. Die Galactose liefert unter gleichen Bedingungen ein in traubigen Aggregaten aus Alkohol sich ausscheidendes Product, das die Zusammensetzung eines Trinitrats eines Galactosans besitzt. N 13.89 pCt.

Wir haben die Untersuchung noch ausgedehnt auf das β-Glucosan oder Lävoglucosan, das von Tanret[1]) durch Spaltung von Picein, Salicin etc. mittels Barytwasser erhalten wurde und das bei der Hydrolyse glatt Glucose liefert. Es ist dies ein schön krystallisirtes Product, das sich leicht in der mehrfach beschriebenen Weise nitriren lässt. Es löst sich leicht in der Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht). Auf Zusatz von Schwefelsäure erfolgt die Abscheidung von Krystallen, die nach dem Waschen mit Wasser gut aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Man erhält so eine auffallend geringe Ausbeute. Allerdings scheidet sich beim Verdünnen der Nitrirsäure noch ein Theil ab, auch kann der Säurelösung noch etwas von der Substanz durch Ausäthern entzogen werden, doch scheint noch etwas anderes in den sauren Lösungen zu verbleiben, was noch nicht isolirt ist. Das Nitrat zeigt den Schmp. 101°, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, zeigt ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -61.4^0$ in 2.4-procentiger alkoholischer Lösung und ergab einen Stickstoffgehalt von 14.33 pCt.; für das Trinitrat, $C_6H_7O_2(O.NO_2)_3$, berechnen sich 14.14 pCt. N.

Es hat sich gezeigt, dass alle vorbeschriebenen Zuckernitrate durch längeres Stehen in der Nitrirsäure sich verändern. Die Lösungen färben sich nach einigen Tagen gelb und die Menge des ausgeschiedenen Nitrats vermindert sich. Gleichzeitig aber werden die Producte fester, sodass sie sich alle unter Wasser leicht zu Pulver zerreiben lassen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erweichen. Wir haben die Absicht, die entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen.

5. *Nitrirung von Stärke.*

Die Stärke ist schon vielfach der Einwirkung von Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure unterworfen worden. Die höchste Nitrirungsstufe, die man bis jetzt erreicht hat, hat Mühlhäuser[2]) dargestellt durch 24-stündige Einwirkung von Salpetersäure von 1.501 spec. Gewicht und Einrühren von Schwefelsäure (66° B.) in die salpetersaure Lösung. Er erhielt ein Product, welches 13.52—13.22 pCt., im Mittel 13.32 pCt. Stickstoff enthielt, und welches er als ein Gemisch eines Hexa- und Penta-Nitrats (unter Zugrundelegung des Moleküls $C_{12}H_{20}O_{10}$) ansah.

Wir haben die Stärke in der Weise nitrirt, dass wir sie nach dem Trocknen allmählich unter Kühlung mit Wasser in 10 Vol. abgerauchte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 eintrugen und, sobald Lösung erfolgt war, d. h. nach etwa 24 Stunden, langsam Schwefelsäure hinzufügten.

---

[1]) Bull soc. chim. [3] 11, 949.

[2]) Dingler's polytechn. Journ. 1892, 137.

Das abgeschiedene Product wurde gut mit Wasser gewaschen, dann mit kaltem, hierauf zwei Mal mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wurde dann in einem Gemisch von Alkohol und Aceton gelöst und das Aceton wieder abgedunstet, wobei sich das Nitrat wieder als weisses Pulver abschied. Das abgesaugte Pulver wurde mit Alkohol ausgekocht, dann noch einige Zeit mit Wasser gewaschen und nun auf Thon getrocknet. Man erhält so ein weisses Pulver, das nach dem Trocknen unter der Luftpumpe einen Zersetzungspunkt von 194° zeigte, ohne dass vorher Schmelzung beobachtet wurde. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 14.04 g (Mittel aus 4 Analysen), während die Theorie für ein Hexanitrat 14.14 g verlangt. Die Substanz war in Aceton und Essigester leicht löslich und erwies sich bei der Lagerung bei 50° (sie lagert jetzt 6 Monate bei dieser Temperatur) ganz stabil.

Es zeigt der Versuch, dass das Hauptproduct der starken Nitrirung thatsächlich ein Hexanitrat ist und dass diese Substanz, wenn sie gut gereinigt ist, vollständig lagerbeständig erhalten werden kann. Allerdings ist sehr sorgfältige Reinigung hierfür unerlässliche Bedingung. Etwas weniger sorgfältig gereinigte Producte, die aber auch mit Alkohol behandelt waren, zersetzten sich bei der Lagerung bei 50° schon nach 10—12 Tagen ziemlich rasch.

Es war uns von Interesse, zu erfahren, ob dasselbe Nitrat erhalten wird, wenn die Stärke bei der Nitrirung nicht in Lösung gegangen ist, sondern im Wesentlichen ihre Form behalten hat, wie dies der Fall ist, wenn man die Stärke in ein Gemisch von Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) und conc. Schwefelsäure einträgt.

Wir haben daher auch diesen Versuch durchgeführt. Es entsteht beim Eintragen der Reisstärke in das Säuregemisch ein dicker Brei, der gut im Porzellanmörser unter Kühlung durchgerührt wird. 1 Gew.-Theil Stärke kam auf 10 Vol.-Theile HNO_3 und 20 Vol.-Theile H_2SO_4. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei etwa 8° gestanden, wurde es langsam in Eiswasser eingetragen, und nach dem Absetzen des pulverigen Nitrats[1]) die Flüssigkeit abgehebert und gut gewaschen. Aus 10 g wurden 15.7 g exsiccatortrockner Substanz erhalten[2]). Das

[1]) Dasselbe zeigte unter dem Mikroskop noch die einzelnen Körner mit den eigenartigen Rillen, wie sie Mühlhäuser l. c. beschreibt.

[2]) 10 g Cellulose (reinste Verbandwatte) und 10 g feingepulverte Hydrocellulose gaben unter den gleichen Bedingungen ca. 17 g Rohproduct. Diese Ausbeuten wurden nicht geringer, auch wenn die Nitrirungsproducte der Stärke, Cellulose und Hydrocellulose längere Zeit (10 Tage) in der Nitrirsäure stehen blieben; dieselben sind also auch gegen concentrirte Säuren beständiger, als die Nitrate der Zucker. — Der höchste Stickstoffgehalt, der bei 24-stündigem Stehen der Cellulose und Hydrocellulose in der Nitrirsäure erzielt wurde, betrug bei der ersteren 13.82 pCt. (in Uebereinstimmung mit Eder, diese Berichte 13, 169), bei letzterer 13.72 pCt.

Rohproduct wurde mit Alkohol ausgekocht (was in Alkohol unlöslich zurückblieb hatte einen Stickstoff-Gehalt von 13.82), der Rückstand in Aceton-Alkohol-Mischung gelöst, das Aceton nach dem Filtriren abgedunstet und das ausfallende weisse Pulver schliesslich noch mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgekocht.

Das Product verhielt sich nach dem Trocknen wie das durch Lösung in Salpetersäure und Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene, oben beschriebene Nitrat. Der Zersetzungspunkt lag bei 194°[1]). Die Analyse ergab einen Stickstoff-Gehalt von 13.90 pCt. N.

Danach haben sich beide Nitrate als identisch und beide Methoden der Nitrirung hinsichtlich der Wirkung als gleichwerthig erwiesen.

6. *Nitrirung von Holzgummi.*

Wie Hexosezucker aus der Stärke, so wird die Pentose (Xylose) aus dem Holzgummi erhalten. Im Besitz einer etwas grösseren, aus Buchenholzspähnen dargestellten Menge dieses Körpers haben wir auch diesen in den Bereich unserer Versuche gezogen. Ueber einen Salpetersäureester des Holzgummis liegt eine Mittheilung von R. Bader, Chem. Ztg. 1895, 56, vor. Derselbe giebt an, dass beim Eintragen von lufttrocknem Holzgummi in Salpetersäure (1.525 spec. Gewicht) und häufigem Umschütteln eine kastanienbraune klare Lösung erhalten werde, die beim Eintragen in kaltes Wasser braune Flocken abscheidet. Dieselben sollen sich nach dem Trocknen auf Thon leicht in Alkohol lösen und Zahlen für den Stickstoff-Gehalt geben, welche zwischen den für ein Di- und Mono-Nitrat erhaltenen liegen. Die Analysenzahlen sind nicht angegeben, ein einheitliches Product ist anscheinend nicht isolirt worden.

Wir haben gefunden, dass, wenn Holzgummi in die 10-fache Menge abgerauchter Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) bei 0° eingetragen wird, wohl eine Quellung des Holzgummis, aber eine Lösung innerhalb 24 Stunden nicht eintrat. Das gebildete Nitrat setzt sich am Boden des Nitrirgefässes ab. Es wurde nun die 20-fache Menge Schwefelsäure zugegeben, das Product nach dem Eintragen in Eiswasser mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aceton ausgekocht, wobei ein kleiner Theil gelöst wurde, der sich als ockerfarbige Masse aus der eingeengten Lösung durch Wasser abscheiden liess, die Hauptmenge des Holzgumminitrats aber als nahezu farbloses Product zurückblieb, das auf Thon zu einer hornartigen Masse eintrocknete. Die Verbindung ergab bei der Analyse einen Stickstoff-

[1]) Es ist grosse Vorsicht beim Erhitzen dieser Substanz im Schmelzröhrchen zu beobachten, da auch eine sehr kleine Menge mit sehr grosser Heftigkeit explodirt.

gehalt von 12.31 pCt., während sich für das nach der Theorie zu erwartende Dinitrat, $C_6H_8O_4(NO_3)_2$, 12.61 pCt., für ein Mononitrat 7.91 pCt. berechnen.

Merkwürdiger Weise ist dieser Körper in all den Lösungsmitteln, in welchen alle bisher beschriebenen Nitrate leicht löslich sind, wie Aceton, Essigester etc., fast ganz unlöslich und dürfte sich in Folge dieses Verhaltens leicht von diesen unterscheiden und abtrennen lassen.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung lehren, dass die in den Arbeitsbereich gezogenen Kohlehydrate (mit Ausnahme der Ketosen) sich leicht zu den Salpetersäureestern nitriren lassen, welche unter Berücksichtigung der in der ursprünglichen Verbindung anzunehmenden Hydroxylgruppen von der Theorie als höchst nitrirte vorauszusehen waren. In der Mehrzahl der Fälle sind gut krystallisirte, chemisch leicht zu charakterisirende Verbindungen erhalten worden, welche wohl auch bei der Identificirung der fraglichen Kohlehydrate, zuweilen auch zur Erkennung derselben in Gemengen, Dienste leisten können.

Die höchsten Nitrate der Zucker sind alle in Alkohol relativ leicht löslich, die der Stärke und der Cellulose in Aceton.

Die beschriebenen Verbindungen haben auch insofern ein Interesse, als sie gerade das Verhalten zeigen, welches die weniger stabilen Verunreinigungen der Schiesswolle charakterisirt, die sich nicht einfach durch kaltes Wasser auswaschen lassen, sondern erst durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt, und so wasserlöslich werden, während sie in Alkohol relativ leicht löslich sind. Dabei scheint ein Unterschied in der Stabilität in dem Sinne vorhanden zu sein, dass die Hexosen weniger beständig sind, als die Biosen, die Anhydride beständiger, als die normalen Nitrate, wenn auch hier noch einige Ausnahmen stattfinden, die noch einer näheren Aufklärung bedürfen. Die Untersuchung soll auf die Nitrate der der Cellulose näher stehenden Kohlehydrate, z. B. die Gummiarten und ähnliche Substanzen, ausgedehnt werden.

Für die gütige Ueberlassung der z. Th. schwer zugänglichen Zucker für die vorliegenden Versuche sind wir den HHrn. Geheimrath E. Fischer, C. Scheibler und Hrn. Dr. Wohl zu bestem Dank verpflichtet.

12. F. Herrmann: Entgegnung.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In meiner kurzen Notiz über das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel C_nH_{2n+2} zu bestimmen[1]), findet sich am Schlusse folgender Satz: »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 $C_{19}H_{36}$ unrichtig bestimmt ist, dieselbe beträgt nicht 354 sondern 355.« Dieser, wie ich glaubte, ganz klar ausgedrückte Satz ist bedauerlicher Weise gerade von Hrn. Losanitsch missverstanden worden, wie dessen Ausführungen auf Seite 3060 des 30. Jahrganges dieser Berichte beweisen. Um dieses Missverständniss von Grund aus zu beheben, möchte ich dem oben citirten Satze folgende Fassung geben: »In der Tabelle zu Seite 1918 des 30. Jahrganges dieser Berichte führt Losanitsch in Uebereinstimmung mit der früher von mir gegebenen Zahl 355 isomere Paraffine der Formel $C_{19}H_{36}$ auf, welche auf 71 Arten vertheilt sind. Die Gesammtsumme dieser Paraffine ist in der letzten Spalte in Folge eines Rechenfehlers bei der Addition (wovon sich Hr. Losanitsch und Jeder, den die Sache interessirt, überzeugen kann) irrthümlich zu 354 angegeben.«

Winkel (Rheingau), 13. Januar 1898.

[1]) Diese Berichte 30, 2426.

Berichtigung.

Jahrgang 30, Heft 16, S. 2414, Z. 14 v. u. lies: »8 ccm« statt »80 ccm«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46

Sitzung vom 24. Januar 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht darauf aufmerksam, dass dem heute ausgegebenen Hefte ein Aufruf zur Errichtung eines Denkmals für August Kekulé in Bonn beigelegt ist; er spricht die Hoffnung aus, dass der Plan, der von Schülern Kekulé's ausgeht und von zahlreichen Freunden und den hervorragendsten deutschen und ausländischen Fachgenossen des Verstorbenen unterstützt wird, einem glücklichen Abschluss zugeführt werden wird.

Sodann begrüsst der Vorsitzende den als Gast der Sitzung beiwohnenden Hrn. Magister Kuriloff aus St. Petersburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Höring, Dr. P., Charlottenburg;
Orndorff, Prof. Dr. W. R., Berlin;
Hochstetter, Rob., Cincinnati;
Staudenmaier, Dr. L., Freising;
Ollendorf, G., Berlin;
Breukeleveen, M. van, } Delft;
ter Horst, A., }
Rabe, W. O., }
Marburg, Ed. C., } München;
Kohlschütter, W., }
de Luc, A., }
Schulz, Dr. Fr. N., Strassburg i/E.;
Jerdan, Dr. D. S., Manchester;
Düring, Dr. Fr., Genf;
Dreher, Dr. Karl, Höchst a/M.;
Gottlieb, J., Berlin;
Berolzheimer, D. D., } Würzburg;
Mayer, G. M., }
Ley, R. S. van der, Haarlem;
Byl, H. E., }
Boks, A. J., } Amsterdam;
Geuns, J. W. van, }

Estreicher-Rozbierski, Dr. T., Berlin;
Müller, Dr. Wolf, Charlottenburg;
Rieche, Dr. Alfr., La Plaine;
Landeren, G., Jurjew;
Schoonjans, Dr. A., Berlin;
Seidel, Dr. H., Wien;
Keller, F., Karlsruhe;
Levy, Alb., Aachen;
Roeder, P., Wien;
Duret, Dr. A.,
Matis, M.,
Herz, Dr. A., } Genf;
Bahatrian, G.,
Athanescu, B.,
Fischer, Dr. C., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Rathgen, Dr. F., Bibliothek der Polytechn. Gesellschaft, Berlin SW., Wilhelmstr. 91/92 (durch K. Keferstein und E. Fischer);

Eyk, C. van, Marnixstr. 392, } Amsterdam (durch A. Lobry
Steger, A., Marnixstr. 394, } de Bruyn u. P. Jacobson);

Herde, Dr. Joseph, Chem. Fabrik für Theerproducte von Rud. Rütgers, Schwientochlowitz (Ober-Schlesien) (durch G. Kraemer und A. Spilker);

Uhlmann, Dr. Carl, Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Leverkusen bei Mülheim a/Rh. (durch O. Dressel und R. Zärtling);

Herz, Dr. W., } Chem. Institut d. Univers., Breslau (durch
Sachs, cand. chem., } A. Ladenburg und C. Liebermann);

Halsey, Dr. John T., } Physiolog.-chem. Institut d. Univers.,
Pemsel, Dr. Wilh., } Strassburg i. E. (durch F. Hof-
Epstein, Dr. J., } meister und K. Spiro);

Levy, R. J., Clayton Aniline Co., Manchester (durch S. Gabriel und R. Jansen);

Gerter, Max, p. A Michelin & Co., Clermont-Ferrand (durch G. Freyss und E. Noelting);

W. Sandmacher, } Techn. Hochschule, Braunschweig (durch
W. Topaloff, } Rich. Meyer und J. Biehringer);

Gubser, Alex., Bolleystr. 7, } Zürich (durch
Müller, Herbert, Zürichbergstr. 16, } A. Werner und
Klien, A. R., Sonneggstr. 12, } C. Schall);

Gast, Dr. Rich., Assistent am chem. Laboratorium d. Kgl. Forstlehranstalt, Aschaffenburg (durch M. Conrad und C. Hock);

Henze, Dr. Martin, Assistent,
Mohr, Otto,
Striegel, Arthur,
Müller, Bernhard,
Klemm, Karl,
} Liebigstr. 18, Leipzig (durch J. Wislicenus und B. Rassow);

Steiger, Prof. Dr. E., Kantonschule, St. Gallen (durch E. Schulze und A. Grete);

Röhmer, Dr. Hans, Assistent, Beguinenberg 21,
Pape, Dr., Zuckerfabrik,
Thamm, Erich, Beguinenberg 29,
Fritsch, Konrad, Kossfelderstr. 24,
Finckh, Kurt von, Lagerstr. 12 I,
Puls, Karl, Alter Markt 8,
Zimmermann, Rud., Ludwigstr. 6,
Ottens, Johann, Rostocker Haide 5 I,
Koerger, Ludwig, Burgwall 35,
Petow, Karl, Glatter Aal 2 I,
Scheven, Wilhelm, Krämerstr. 9,
Albert, Max, Bismarckstr. 1,
Johanssen, Friedrich, Bleicherstr. 4,
Brandt, Otto, Schnickmannstr. 10,
Metzke, Hermann, Johanniesstr. 4,
Wendehake, B., Lagerstr. 18,
Bauer, Hans, Lagerstr. 18,
Franke, Max, Leonhardtstr. 27,
Müller, Friedrich, Friedrichstr. 17,
Eller, Karl, Friedrichstr. 3,
Bartsch, Fritz, Burgwall 35,
Wennekes, H., Augustenstr. 126,
Rohrbach, Ernst, Friedhofsweg 28,
Hecker, Georg, Doberanerstr. 146,
Pitsch, M., Blutstr. 17,
Reimann, H., Doberanerstr. 147,
Schaper, L., Burgwall 6,
Zimmer, Fritz, Burgwall 30,
Habbema, H. T., Augustenstr. 126,
Gräfenhan, W., Eselföterstr. 27,
Trautler, G., Pümperstr. 10,
Wippner, R., Friedhofsweg 7,
Helbig, Maximilian, Fischbank 30,
Koritzky, R., Neue Werderstr. 39,
Schneider, Georg, St. Georgstr. 89,
} Rostock (durch A. Michaelis und R. Stoermer);

Bijvanck, Hendrik, Eichwede, Heinrich, Mayr, Ernst, } Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München (durch W. Koenigs und J. Thiele);

Müller, Dr. Jens, Eidgenöss. Chemie-Gebäude, Zürich IV (durch E. Bamberger und F. P. Treadwell);

Clowes, G., Shuttleworth, A. E., } Agriculturchem. Laborat., Göttingen (durch B. Tollens und A. Faust);

Lang, Dr. Wilhelm, Chem. Fabrik Griesheim bei Frankfurt a/M. (durch E. Fischer und P. Jacobson);

Krzmař, Hans, Chem. Laborat. der Deutschen Universität, Prag (durch G. Goldschmidt und H. Meyer);

Randone, Dr. Giuseppe, Via Mazzini 54, Turin (durch M. Fileti und E. Fischer);

Schwarz, Rudolf, Unter den Linden 27 III, Berlin NW., (durch W. Traube und C. Harries);

Rappeport, Theodor, Schl'erstr. 8, Charlottenburg (durch R. Wolffenstein und H. Finkenbeiner);

Goldberg, Paul, Berlin N., Friedrichstr. 127 III (durch S. Gabriel und E. Leupold).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

911. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 8. Aufl. Neu bearb. von R. Anschütz. II. Bd. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. (Unter Mitwirkung von G. Schroeter.) Bonn 1898.

919. Tommasi, Donato. Formulaire physico-chimique. Paris 1898.

920. Becker, H. Manuel d'électro-chimie et d'électro-métallurgie. Paris 1898.

921. Liebetanz, Fr. Calciumcarbid und Acetylen. Leipzig 1898.

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 85. Hamburg, Leipzig 1897.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. II. Bd. Heft 12: Die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien. Von Hanns Freiherr von Jüptner. Stuttgart 1898.

805. Guareschi, Icilio. Nozioni di analisi chimica e cenni sull' analisi delle acque potabili. Torino 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

13. L. Darmstaedter und J. Lifschütz: Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In unserer IV. Mittheilung[1]) hatten wir bereits die Untersuchung des vom Wachs nach der Beseitigung des Amylalkohols getrennten Weichfetts erwähnt. Die Schwierigkeit, die in der Natur dieser Untersuchung liegt, und geschäftliche Inanspruchnahme machten es unmöglich, unsere Untersuchungen abzuschliessen, und nöthigen uns, im Nachstehenden einige Beobachtungen und Erfahrungen mitzutheilen, um uns dieses Gebiet zu reserviren.

Das nach Abscheidung des Wachses erhaltene, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Weichfett, welches die charakteristische Hauptgruppe des Wollfetts bildet und 85—90 pCt. desselben ausmacht, wurde in der beim Wachse angegebenen Weise mit alkoholischem Kali verseift. Die Verseifung mit alkoholischem Normalkali auf dem Wasserbade ist nach höchstens 3 Stunden eine vollständige. Die Trennung der Alkohole von den Seifen wurde wie beim Wollfettwachs bewerkstelligt.

I. Säuren des Weichfetts.

Im Gegensatz zum Wollfettwachs, wo der Säure-Bestandtheil über 65 pCt. beträgt, ist dieser Bestandtheil im Weichfett in viel geringerer Quantität vertreten. Er beträgt nach unseren vorläufigen Ermittelungen nur 40—45 pCt. des Weichfetts. Während für das Wollfettwachs die Lanocerinsäure (Schmp. 104°) und Lanopalminsäure (Schmp. 88°) charakteristisch sind, und die Säuremasse überwiegend aus hochschmelzenden (von 72—104°) Säuren besteht und nur wenige Procente flüssiger Säuren enthält, enthält das Weichfett weder Lanocerinsäure noch Lanopalminsäure und charakterisirt sich durch einen hohen Gehalt an der von uns bereits bei den Säuren des Wollfettwachses erwähnten öligen Säure (ca. 40 pCt. des sauren Theils). Dagegen erhält man auch hier wie beim Wachs erhebliche Mengen Myristin- und Carnauba-Säure. Nähere Mittheilungen über die einzelnen Componenten dieses sauren Theils des Weichfettes behalten wir uns vor.

[1]) Diese Berichte 29, 1474.

II. Alkohole des Weichfetts.

Nach Ausziehen des verseiften Weichfetts mit Petroläther und Verjagen des Petroläthers erhielten wir eine fast aschefreie, neutrale, hellgelbe, bernsteinartig durchsichtige, feste, mit der Zeit spröde werdende Masse, die in keiner Weise an die Muttersubstanz erinnert. Während letztere in heissem Alkohol nur theilweise löslich, in kaltem fast unlöslich ist, löst sich diese Masse sehr leicht, ohne in der Kälte etwas abzuscheiden, obschon darin Körper enthalten sind, die in kaltem Alkohol theils schwer löslich (Carnaubylalkohol), theils unlöslich sind (Cerylalkohol). Die rohe Alkoholmasse beträgt ca. 55—60 pCt. vom Weichfett.

Sehr charakteristisch für das Weichfett ist sein bedeutender Gehalt an dem sogenannten, weiter unten zu beschreibenden Isocholesterin, das unter den Wollfett-Wachsalkoholen gänzlich fehlt. Dagegen scheint das seiner grossblättrigen Krystallform nach leicht zu erkennende und durch seine geringe Löslichkeit in 75—80 proc. Weingeist leicht zu isolirende Cholesterin, das wir aus den Wollwachsalkoholen in erheblichen Mengen isoliren konnten, im Weichfett gänzlich zu fehlen. Wenigstens ist es uns bis jetzt nicht gelungen, trotz der Liebermann'schen Cholestolreaction[1]) der Rohmasse, welche zum Fahnden nach diesem Körper auffordert, die Anwesenheit desselben auch nur mikroskopisch nachzuweisen.

Nach zahlreichen Versuchen, durch die wir zunächst die Hauptbestandtheile zu ermitteln und zu erkennen suchten, hat sich zur Trennung der einzelnen Alkohole hier der Methylalkohol resp. ein Gemisch von Methyl- und Aethyl-Alkohol vorzüglich bewährt. Die rohe Alkoholmasse wird mit dem 5—10-fachen Volum Methylalkohol auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis sie unter theilweiser Auflösung in ein weisses Pulver zerfällt und keine gelben Knötchen mehr aufweist. Nach etwa 10-stündigem Stehen in der Kälte wird filtrirt und mit Methylalkohol gewaschen. Hierdurch wird eine vorläufige Trennung der hochschmelzenden, in kaltem Methylalkohol unlöslichen Alkohole (Fraction 1) von einem Gemenge eigenartiger, dickflüssiger und niedrig schmelzender, nicht saurer Körper (Fraction 2) herbeigeführt, welche — in kaltem Methylalkohol leicht löslich — im Filtrate gelöst

[1]) Das Koprosterin, ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes, bei 96° schmelzendes Umwandlungsproduct des Cholesterins, welches Bondzynski & Humnicki aus Faeces dargestellt haben (Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 4, 5), giebt ebenfalls die Liebermann'sche Cholestolreaction in sehr starkem Maasse, indem es sich grün färbt, die von uns bereits erwähnten Absorptionsstreifen zeigt und in Folge dessen auch bis dahin für wirkliches Cholesterin gehalten wurde. Wir verdanken eine kleine Menge dieses interessanten Körpers dem Laboratorium des Hrn. Dr. med. Max Löwenthal.

bleiben. Eine kleinere Menge der ersterwähnten Körper lässt sich aus dem Filtrate durch vorsichtigen Wasserzusatz abscheiden.

Die beiden Fractionen sind zu etwa gleichen Mengen in der Alkoholmasse enthalten.

Fraction 1.

Isocholesterin (?).

Die Anwesenheit der Fraction 2 bewirkt eine derartige Leichtlöslichkeit des für sich schwer oder unlöslichen Theils der Fraction 1 in absolutem Alkohol, dass die ziemlich concentrirte, warme, alkoholische Lösung der Rohmasse nach dem Erkalten kaum eine Ausscheidung giebt. Ein Zusatz von Methylalkohol hebt diese Wirkung auf, sodass Fraction 1 — in etwa dem 10-fachen Aethylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt — sich leicht in einen unlöslichen Theil (Gruppe I) und einen löslichen Theil (Gruppe II) zerlegen lässt. Der der Menge nach bedeutend kleinere, unlösliche Theil enthält unter anderem die Alkohole des Wollfettwachses, wie Cerylalkohol und Carnaubylalkohol, von denen der erstere seiner Form, Löslichkeit etc. und seinem Schmelzpunkt nach und der zweite auch an seiner charakteristischen Wasseraufnahme, sowie an der Carnaubasäure, die er bei der Oxydation lieferte, erkannt wurden. Der im klaren Filtrat gelöst gebliebene, weit grössere Theil der Fraction 1 enthält, neben kleinen Mengen dieser Alkohole und der Fraction 2, der Hauptmenge nach einen Körper, dessen Eigenschaften und Reactionen auf das von Schulze[1]) beschriebene Isocholesterin hindeuten, dessen Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung aber mit demselben nicht übereinstimmen.

Dieser Körper wurde aus der vorerwähnten, äthyl-methyl-alkoholischen Lösung der Gruppe II mit 5—7 pCt. Wasser gefällt und nach längerem Stehen in der Kälte abfiltrirt. In diesem Zustande ist der Körper nur noch mit kleinen Mengen Carnaubylalkohol verunreinigt. Er wird am besten so gereinigt, dass man ihn in etwa dem 10-fachen Gewicht absoluten Alkohols löst, erkalten lässt, nöthigenfalls filtrirt, mit dem gleichen Volum Methylalkohol und hierauf mit 5—7 pCt. Wasser versetzt. Die durchgeführte Lösung wird dabei stark milchig und scheidet nach einigen Stunden ein weisses Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop aus kurzen, starken Prismen oder Krystallkörnern besteht. Nach 2- bis 3-maliger Wiederholung dieser Operation gelangt man zu einem Körper mit ausgesprochenen individuellen Eigenschaften:

Der Körper ist vollständig neutral und unlöslich in Wasser. Er löst sich leicht in warmem Alkohol und scheidet sich nach dem Er-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 7, 163.

kalten nicht aus. In Methylalkohol löst er sich schwer und erst nach längerem Kochen und scheidet sich nach dem Erkalten fast vollständig wieder aus. In allen anderen, üblichen Lösungsmitteln löst er sich leicht, ohne sich daraus abzuscheiden. An der Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet, schmilzt er klar bei 120—121° und erstarrt beim Erkalten zu einer klar durchsichtigen, glasigen Masse. Bei 80° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert er 2.7 pCt. seines Gewichts, wobei der Schmelzpunkt sich auf 137—138° erhöht. Es ist dies genau der von Schulze[1]) am Isocholesterin beobachtete Schmelzpunkt. Die Schmelze erstarrt nicht unverändert, sondern zu einer glasartigen Substanz. In Chloroform gelöst und mit Bromwasser geschüttelt, absorbirt der Körper Brom. Auch die übrigen, am Isocholesterin beobachteten Reactionen giebt der Körper in charakteristischer Weise. Beim Eindampfen desselben mit concentrirter Salpetersäure auf dem Uhrglas bleibt ein gelber Rückstand, der beim Anfeuchten mit etwas Ammoniak sich rothgelb färbt. In Chloroformlösung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, bleibt die Lösung unverändert, ist also frei von Cholesterin. Kocht man den Körper mit Essigsäureanhydrid, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten völlig klar, was seine Reinheit auch von den übrigen Alkoholen des Wollfettes, welche sich aus dieser Lösung in weissen Flocken ausscheiden würden, darthut. Versetzt man diese Lösung unter Kühlung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich zunächst gelb mit schön grüner Fluorescenz, wird dann rothgelb und zeigt ein charakteristisches starkes Absorptionsband zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E, im Grün, begleitet von einer feineren Linie an der Rotseite von D. Nach etwa 4 Stunden verschwindet letztere, während nun ein etwas schwächeres Absorptionsband, als das zwischen D und E auf d erscheint, das sich bis gegen die Hälfte des Raumes C—d erstreckt. Nach etwa 24 Stunden färbt sich die Lösung violet, wobei der letzterwähnte Absorptionsstreifen am deutlichsten auftritt. Diese Spectralerscheinungen, namentlich aber der Streifen D—E eignen sich vorzüglich, um diesen Körper, auch neben grösseren Mengen der die Liebermann'sche Cholestolreaction gebenden Cholesterine, nachzuweisen, resp. als Kriterium der vollständigen Trennung dieser Körper von einander zu benutzen, da die Cholestol-Absorptionsbänder, die sich auf B und zwischen d und D, im Roth, befinden, das grüne Feld D—E, wo das erwähnte Band stets deutlich auftritt, nicht berühren. Auch in Eisessig löst sich die Verbindung klar und ohne sich auszuscheiden, was ebenfalls unter den nicht sauren Bestandtheilen des Wollfettes nur den Cholesterinen

[1]) Diese Berichte 22, 149.

eigen ist. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bleibt sie unverändert, ein Zeichen der Reinheit von der in Holzgeist löslichen Fraction 2, die sich dabei intensiv grün färbt.

Bei der Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure in der Weise, wie wir sie bei den Alkoholen des Wollfettwachses mit Erfolg ausgeführt haben[1]), liefert er keine Säure, sondern einen neutralen, bernsteinartig durchsichtigen und spröden Körper, dessen Natur und Zusammensetzung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben muss.

Die Elementaranalysen des bei 80° gut getrockneten Körpers, in welchem wir das Isocholesterin vor uns zu haben glaubten, lieferten constante Zahlen, die jedoch mit den Zahlen eines Cholesterins nicht übereinstimmen, sich vielmehr von den letzteren um ca. 2 pCt. Kohlenstoff unterscheiden und gut mit einem Cholesterinhydrat, $C_{26}H_{44}O . H_2O$, bei dem aus je 2 Molekülen ein Molekül Wasser ausgetreten ist, $[(C_{26}H_{45}O)_2O]$ stimmen.

$(C_{26}H_{45}O)_2O$. Ber. C 81.88, H 11.81. $C_{26}H_{44}O$. Ber. C 83.87, H 11.82.
Gef. C 81.41, 81.71, 81.64, H 12.01, 11.68, 11.69[2]).

Die lufttrockne Substanz verliert, wie oben erwähnt, bei 80° 2.7 pCt. Wasser. Die Formel $C_{26}H_{46}O_2 - {}^1/_2 H_2O$ fordert 2.3 pCt. Wasserverlust.

Da wir unter den Verseifungsproducten des Wollfetts ausser dieser Verbindung keinen Körper angetroffen haben, der nur im Entferntesten an das Isocholesterin erinnert, und angesichts der Differenzen, die sich zwischen unseren bisherigen Beobachtungen und den früheren Angaben über diesen interessanten Körper ergeben, beabsichtigen wir, dem Studium desselben ein besonderes Interesse zu widmen.

Fraction 2.

Nach der möglichst vollständigen Isolirung der höher schmelzenden Alkohole mittels Fällung derselben durch Wasser aus dem Holzgeistfiltrat der Fraction 1 und Beseitigung des Lösungsmittels stellt der Rückstand eine hellgelbe, dickflüssige, durchsichtige und honigähnliche Masse dar, die nicht fettartig ist und ihren sämmtlichen Eigenschaften nach durchaus nicht an unverseiftes Weichfett erinnert. Auf die nähere Natur und Zusammensetzung dieser Fraction kommen

[1]) Diese Berichte 29, 2896 und 2899.

[2]) Analyse 2 ist mit einer Substanz verschiedener Darstellung und Analyse 3 ist mit der Analysensubstanz 2, nachdem sie noch einmal umkrystallisirt wurde, vorgenommen worden. Sie veränderte dabei weder den Schmelzpunkt noch ihre sonstigen Eigenschaften.

wir in einer späteren Mittheilung zurück. Zur Aufklärung der von A. Lidoff (Pharm. Zeitschrift für Russland 1897, No. 36) gemachten Beobachtungen »über den Stickstoffgehalt des Wollfetts«, der gerade in diesem Theil des Wollfetts weder durch Glühen mit Kalium noch mit Natronkalk Stickstoff hat nachweisen können und nur im Stickstoffrohr nach Dumas ein weiter nicht beschriebenes Gas erhielt, das er für Stickstoff hält, sei Folgendes bemerkt:

Bei der schweren Verbrennlichkeit dieser Fraction 2 gelingt es nicht leicht, eine vollständige Verbrennung im Dumas'schen Rohr unter gewöhnlichen Verhältnissen herbeizuführen; es entweichen dabei erhebliche Mengen brennbarer Gase, die nach unseren vorläufigen Beobachtungen lediglich aus Kohlenwasserstoffen bestehen. So lieferten beispielsweise 0.1899 g Substanz 6.3 ccm Gas bei 17° und 767 mm Druck und 0.5222 g Substanz sogar 21.2 ccm Gas bei 15° und 775 mm Druck. Bei beiden Versuchen verbrannte das Gas mit mehr oder minder leuchtender Flamme.

Die Säuren des Wollfettwachses

betreffend, haben wir Folgendes nachzutragen:

Bei Trennung der Wachsalkohole von den Seifen erhielten wir aus dem Petrolätherauszug nach dem Stehen in der Kälte eine kleine Menge eines krystallinischen Niederschlages, der ca. 2 pCt. des Wachses ausmacht. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol und wurde daraus mit Chlorcalciumlösung und Verdünnen mit Wasser gefällt, nach dem völligen Erkalten filtrirt, gewaschen und in trocknem Zustande mit Aceton extrahirt. Aus dem Acetonextract scheidet sich ein Körper in kleinen weissen Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 78° schmelzen und als Cerylalkohol erkannt wurden. Er macht die Hälfte des Niederschlages aus.

Das extrahirte Calciumsalz wurde mit alkoholischer Salzsäure zersetzt, der Kuchen über Wasser ausgeschmolzen und durch Behandlung mit alkoholischem Kali der etwaige Aethylester der Fettsäure in das Kaliumsalz der letzteren übergeführt. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes wurde durch Verdünnen mit viel Wasser und Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Kälte die freie Säure niedergeschlagen und abermals über Wasser ausgeschmolzen. Der feste spröde Kuchen lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Eigenschaften und constanter Schmelzpunkt (78—79°) lebhaft an die Cerotinsäure erinnern. Die Säure ist leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol und scheidet sich aus diesen Mitteln nach längerem Stehen in der Kälte als weisses Krystallpulver zum grössten Theil wieder aus.

Beim Erhitzen in Röhrchen fällt sie bei 78° zusammen, schmilzt klar, ohne sich zu zersetzen, bei 79° und erstarrt krystallinisch bei 78—76°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, ohne daraus zu krystallisiren. Die Elementaranalysen stimmen gut zur Formel $C_{27}H_{54}O_2$.

$C_{27}H_{54}O_2$. Ber. C 79.02, H 13.17.
Gef. » 79.11, 79.02, » 13.46, 13.22.

Auch die Säurezahl stimmt zu dieser Formel:

0.4100 g Substanz absorbirte 0.05544 g KOH.

1000 Theile der Säure neutralisiren demnach: 135.2 Theile KOH.

Obige Formel fordert: 136.5 Theile KOH.

Trotzdem möchten wir vor der Hand die Identität dieser Säure mit der Cerotinsäure des Bienenwachses nicht aussprechen, da wir einige Differenzen in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln beobachtet haben. Besonders weicht das Magnesiumsalz von dem der Cerotinsäure im Schmelzpunkt erheblich ab. Beim Erhitzen des nach Vorschrift erhaltenen Magnesiumsalzes im Röhrchen fällt es bei 165—173° zusammen und schmilzt bei 174—176° zu klaren Tropfen. Cerotinsaures Magnesium soll bei 140—145° schmelzen. Weitere Vergleiche der beiden Körper sollen demnächst noch vorgenommen werden.

Da wir unter den Säurebestandtheilen des Wollfettwachses ausser der Lanocerinsäure sonst keine in Benzol schwer lösliche Säure mit den obigen Eigenschaften angetroffen haben und unter den Säuren des Weichfetts überhaupt keine solche auftritt, so scheint die Cerotinsäure — wenigstens in dem von uns untersuchten Wollfett — ein nur sehr untergeordneter Bestandtheil zu sein. Die bisherige allgemeine Annahme, dass die Cerotinsäure einen wesentlichen Theil des Wollfetts ausmache, kann also nur auf einem Irrthum beruhen, zu dem wohl die bis dahin unbekannte Lanocerinsäure, resp. die aus dem Wollfett noch nicht isolirte Carnaubasäure, die beide der Cerotinsäure ähnlich sind, leicht verleiten konnten. Dasselbe gilt auch für die Anwesenheit der Stearin- resp. Palmitin-Säure, die wir weder in Wollfettwachs noch im Weichfett bis jetzt angetroffen haben.

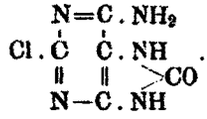
Chemisches Laboratorium der Lanolinfabrik von Benno Jaffé & Darmstaedter, Martinikenfelde-Berlin, im Januar 1898.

14. Emil Fischer: Neue Synthese des Adenins und seiner Methylderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

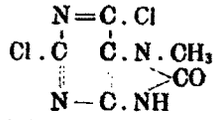
(Eingegangen am 21. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während die früher[1]) beschriebene Synthese des Adenins auf der Verwandlung des Trichlorpurins in 6-Amino-2.8-dichlorpurin (Dichloradenin) und dessen Reduction beruht, führt der neue Weg über das aus dem 8-Oxy-2.6-dichlorpurin durch Ammoniak entstehende 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin[2]):

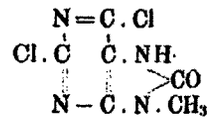


Dieses tauscht bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid den Sauerstoff gegen Chlor aus und geht ebenfalls in 6-Amino-2.8-dichlorpurin über, durch dessen Reduction Adenin entsteht. Leider verläuft die Wirkung des Phosphoroxychlorids in diesem Falle nicht besonders glatt, sodass die völlige Reinigung des hier entstehenden Dichloradenins, welches wohl mit dem aus Trichlorpurin erhaltenen Product identisch ist, nicht möglich war und ich mich mit der Isolirung und Identificirung des Adenins selbst begnügen musste.

Bessere Resultate liefert das gleiche Verfahren bei den beiden Methylderivaten des 8-Oxy-2.6-dichlorpurins.

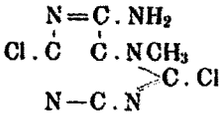


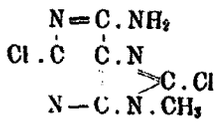
7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin



9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin,

und es gelingt dadurch, die beiden isomeren Methyldichloradenine

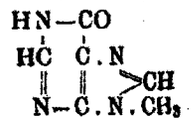




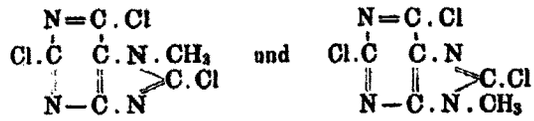
in reinem Zustand zu gewinnen, während bei der Methylirung des Dichloradenins früher[3]) ein Gemisch erhalten wurde. Sie liefern dann bei der Reduction mit Jodwasserstoff die beiden isomeren Methyladenine, von welchen die 7-Methylverbindung bisher unbekannt war. Beide Methyladenine können durch salpetrige Säure in die entsprechenden Methyl-

[1]) Diese Berichte 30, 2238. [2]) Diese Berichte 30, 2214.
[3]) Diese Berichte 30, 2249.

hypoxanthine verwandelt werden, von welchen die 9-Methylverbindung mit der Formel



ebenfalls neu ist. Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die Isomerie, welche ich zuerst bei den Methyltrichlorpurinen



beobachtet habe, für zahlreiche andere Purinderivate gültig ist.

Erwähnen will ich ferner, dass die vorliegende Synthese des Adenins von mir schon im Sommer 1896 vor der Entdeckung des Trichlorpurins aufgefunden wurde und dass ich dadurch den ersten Einblick in die Structur des Adenins erhielt, welcher von grösstem Einfluss auf den Fortschritt meiner Untersuchung der natürlichen Purinkörper war.

Das oben erwähnte neue 7-Methyladenin lässt sich auch aus dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin darstellen. Beim Erhitzen desselben mit Ammoniak wird nämlich, ähnlich wie bei der Behandlung mit Alkali, das in Stellung 6 befindliche Chlor gegen die Aminogruppe ausgetauscht, und das hierbei entstehende 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin geht durch Reduction glatt in Methyladenin über. Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit Methylamin und mit Hydrazin combinirt, welche beide leichter als Ammoniak reagiren. Ersteres erzeugt das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin, letzteres lieferte neben Methylhydrazinochlorpurin eine complicirter zusammengesetzte Verbindung, welche wahrscheinlich in die Klasse der Hydrazokörper gehört.

Verwandlung des 6-Amino-8-oxy-2-chlorpurins in Adenin.

Werden 3 g sehr fein gepulvertes Aminooxychlorpurin mit 90 g Phosphoroxychlorid im Oelbad im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt und recht häufig umgeschüttelt, so gehen sie im Laufe von einigen Stunden in Lösung, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Nach dem Erkalten ist kein Druck im Rohr und die klare Flüssigkeit ist schwach braun gefärbt. Dieselbe wird zunächst zur möglichst vollständigen Entfernung des Phosphoroxychlorids aus dem Wasserbade im Vacuum abdestillirt, und der amorphe glasige Rückstand mit ungefähr 70 ccm Wasser geschüttelt. Dabei scheidet sich das neue Product als amorphe, schwach gelbe Masse ab, welche

filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat eine weitere Menge derselben Substanz langsam als wenig gefärbter Niederschlag ab. Die Gesammtausbeute beträgt ungefähr ebenso viel wie die Menge des angewandten Aminooxychlorpurins.

Dieses Product enthält zweifellos eine grössere Menge von Dichloradenin, aber seine Isolirung ist so schwierig, dass ich darauf verzichtet habe.

Für die Umwandlung in Adenin wird das fein gepulverte Rohproduct in die zehnfache Menge farblosen Jodwasserstoff (vom spec. Gewicht 1.96) in kleinen Portionen bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und dabei durch Schütteln das Zusammenbacken der Masse möglichst vermieden. Bei grösseren Mengen erwärmt sich die Flüssigkeit während dieser Operation gelinde und färbt sich durch die beginnende Reduction braun. Man fügt deshalb zerkleinertes Jodphosphonium hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—45° und schüttelt, um die Wirkung des Jodphosphoniums zu unterstützen. Hat die Operation bei 5 g angewandter Substanz 20 Minuten gedauert, so ist noch ein erheblicher Theil als dunkle pechartige Masse ungelöst. Man steigert dann die Temperatur allmählich auf 60°, wodurch der ungelöste Theil dünnflüssig wird. Fährt man jetzt mit dem Schütteln und wenn nöthig mit dem Zusatz von Jodphosphonium fort, so erfolgt allmählich klare Lösung und der Umschlag der Farbe von Braun in Roth. Beim Erkalten scheidet sich das jodwasserstoffsaure Adenin in hübschen, noch gelbroth gefärbten Blättchen ab. Das auf Glaswolle abgesaugte Salz wird nochmals in der fünffachen Gewichtsmenge rauchender Jodwasserstoffsäure heiss gelöst und die Flüssigkeit durch Zusatz von wenig Jodphosphonium möglichst entfärbt.

Das beim Erkalten krystallisirende Jodhydrat ist trotzdem noch immer gelbroth und keineswegs rein. Seine Menge beträgt ungefähr 65 pCt. des zur Reduction angewandten unreinen Chlorkörpers. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser bis auf einen kleinen schmutzigen Rückstand, und die schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit wird durch ein paar Tropfen schweflige Säure entfärbt. Versetzt man dieselbe nun mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak, so wird das Adenin auch bei ziemlich starker Concentration entweder gar nicht, oder doch nur zum kleinsten Theil gefällt, weil die unreine Base einen colloïdalen Zustand anzunehmen scheint. Man verdampft deshalb auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, wobei die Base schon in der Wärme als farblose krystallinische Masse ausfällt. Dieselbe wird nach dem völligen Erkalten mit Wasser angerührt, abfiltrirt und bis zur völligen Entfernung des Jodammoniums gewaschen. Die Ausbeute an diesem Product beträgt ungefähr 20 pCt. des Ausgangsmaterials. Zur völligen Reinigung muss die Base in's Sulfat ver-

wandelt werden. Man löst sie zu dem Zweck in der fünffachen Menge Wasser unter Zusatz der nöthigen Schwefelsäure warm auf, entfernt den geringen, schmutzig grünlich gefärbten Rückstand durch Filtration und kocht zum Schluss die schwach gelb gefärbte Mutterlauge mit Thierkohle. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann das Sulfat beim Erkalten in farblosen Krystallen ab.

Die aus dem Salz dargestellte Base wurde für die Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 130° getrocknet.

0.2023 g Sbst.: 0.330 g CO_2 und 0.0710 g H_2O.

0.1585 g Sbst.: 69.1 ccm N (14°, 762 mm).

$C_5H_5N_5$. Ber. C 44.44, H 3.71, N 51.85,
Gef. » 44.48, » 3.89, » 51.43.

Das Sulfat besass ebenfalls die von Kossel für das Salz ermittelte Zusammensetzung.

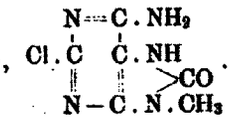
0.2097 g lufttrocknes Salz verloren durch 8-stündiges Erhitzen auf 120° 0.0184 g H_2O.

$(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.94. Gef. H_2O 8.77.

0.1907 g getrocknetes Salz gaben 0.1228 g $BaSO_4$.

$(C_5H_5N_5)_2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 26.62. Gef. H_2SO_4 27.08.

Sowohl das Salz wie die freie Base zeigten in Löslichkeit, Aussehen und Reactionen völlige Uebereinstimmung mit den natürlichen Verbindungen.

9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin, 

Zur Bereitung dieser Base werden 5 g des 9-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurins[1]) mit 50 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im geschlossenen Rohr 5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten sind aus der Lösung grosse glänzende Krystalle abgeschieden, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Ihre Menge beträgt ungefähr 4 g. Das Product wird in verdünnter Natronlauge gelöst, in der Hitze durch Essigsäure wieder gefällt und ist dann für alle weiteren Operationen rein genug. Speciell für die Analyse wurde es nochmals in warmem wässrigem Ammoniak gelöst, durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden und die so erhaltenen kurzen, glänzenden Nadeln bei 120° getrocknet.

0.2028 g Sbst.: 0.2700 g CO_2 und 0.0592 g H_2O.

0.1809 g Sbst.: 55.8 ccm N (21°, 756 mm).

0.2014 g Sbst.: 0.1428 g AgCl.

$C_6H_6N_5OCl$. Ber. C 36.09, H 3.07, N 35.08, Cl 17.79.
Gef. » 36.31, » 3.25, » 34.92, » 17.55.

---

[1]) Früher Dichloroxymethylpurin genannt. E. Fischer, diese Berichte 17, 330 und 1787.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich über 360° braun. Bei sehr schnellem Erhitzen sublimirt sie theilweise und verkohlt bei höherer Temperatur. In heissem Wasser und Alkohol ist sie sehr schwer löslich, viel leichter wird sie von warmem starkem Ammoniakwasser und sehr leicht von verdünnten Alkalien aufgenommen. Aus der Lösung in heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat in feinen langen Nadeln oder Prismen. Unter den gleichen Bedingungen wird das Nitrat in feinen farblosen Blättchen und das Sulfat in sehr feinen biegsamen Nadeln erhalten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt.

9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin,

Wird das fein gepulverte 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit der 30-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit im Oelbad auf 140° erhitzt, so geht es nach etwa einer halben Stunde in Lösung und nach 2 Stunden ist die Reaction beendet. Wird die fast farblose Flüssigkeit dann im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade abdestillirt, so bleibt ein amorpher glasartiger Rückstand, welcher sich in der 20-fachen Menge Wasser unter gelinder Erwärmung zum grössern Theil löst. Fügt man, ohne zu filtriren, zu der Flüssigkeit überschüssiges Natriumacetat, so wird das Methylaminodichlorpurin als körnige Masse gefällt. Man filtrirt, verreibt die Masse mit kalter, stark verdünnter Natronlauge, um kleine Mengen von sauren Producten zu entfernen, und löst den abermals filtrirten Rückstand in heissem Alkohol. Beim Erkalten fällt die Base als farblose Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt mehr, als 80 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Für die Analyse war das Product nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.2059 g Sbst.: 0.2505 g CO_2 und 0.0452 g H_2O.
0.1821 g Sbst.: 51.4 ccm N (21°, 756 mm).
0.2013 g Sbst.: 0.2630 g AgCl.

$C_6H_5Cl_2N_5$. Ber. C 33.03, H 2.29, N 32.11, Cl 32.56.
Gef. » 33.18, » 2.43, » 31.96, » 32.32.

Die Base schmilzt bei 260—261° (corr. 270°) unter ganz schwacher Braunfärbung. Aus heissem Alkohol, wovon sie 70—80 Theile zur Lösung verlangt, krystallisirt sie beim langsamen Erkalten in glänzenden rhomboëderähnlichen Formen; bei schnellem Abkühlen bildet sie feder- oder stern-förmige Aggregate von feinen Blättchen. Aus heissem Wasser, worin sie sich viel schwerer, als in Alkohol

löst, fällt sie in federförmig vereinigten Nadeln aus. In heisser Salzsäure von 14 pCt. ist die Substanz ziemlich schwer löslich und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in kleinen, kurzen, schief abgeschnittenen Prismen. Aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid feine gelbe Nadeln, welche sich aus heisser, verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisiren lassen. In heisser 25-procentiger Schwefelsäure löst sich die Base etwas leichter. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in sehr kleinen, oft kugelig verwachsenen Plättchen.

Verwandlung des 9-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurins in 9-Methyladenin.

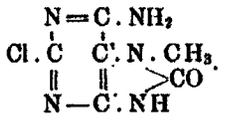
Die chlorhaltige Base wird mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Jodphosphonium zunächst etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und dann allmählich erwärmt, bis Lösung erfolgt ist. Beim Verdampfen der farblosen Flüssigkeit auf dem Wasserbade bleibt das Jodhydrat des 9-Methyladenins schön krystallisirt zurück. Man löst dasselbe in warmem Wasser und fällt die ziemlich schwer lösliche Base mit Ammoniak. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.2026 g Subst.: 0.3588 g CO_2 und 0.0881 g H_2O.

$C_5H_7N_5$. Ber. C 48.32, H 4.69.
Gef. » 48.29, » 4.83.

Die Base zeigte den Schmp. (308—310° corr.), die Löslichkeit in heissem Wasser, die charakteristische Krystallform und die Eigenschaften der Salze, wie sie von Krüger[1]) oder von mir[2]) für das 9-Methyladenin angegeben sind.

7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin,



Die Base wird auf die gleiche Art wie die isomere Verbindung gewonnen, aber ihre Reinigung ist wegen der grösseren Menge der Nebenproducte etwas complicirter und gleichzeitig auch die Ausbeute geringer.

10 g 7-Methyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin (β-Dichloroxymethylpurin)[3]) werden mit 150 ccm alkoholischer Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im geschlossenen Rohr im Luftbad 5 Stunden auf 145—150° erhitzt, die nach dem Erkalten abgeschiedenen glänzenden Krystalle, welche Ammoniak enthalten, abfiltrirt und mit

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem 18, 434.
[2]) Diese Berichte 30, 2250. [3]) Diese Berichte 28, 2490.

Alkohol und Wasser gewaschen. Dieses Product besteht der Hauptmenge nach aus 7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin, enthält aber noch eine chlorärmere Verbindung, vielleicht das Methyldiaminooxypurin. Um letztere zu entfernen, wird die bei 100° getrocknete und fein gepulverte Masse mit der 50-fachen Menge 2-procentiger Salzsäure 15 Minuten lang ausgekocht, heiss filtrirt und mit etwas heisser Salzsäure von derselben Concentration ausgewaschen. Der ungelöste Theil wird dann in heissem, verdünnten, wässrigen Ammoniak gelöst und durch vollständiges Wegkochen des Ammoniaks die Base wieder abgeschieden. Die Ausbeute an diesem gereinigten Präparat betrug 60—65 pCt. des angewandten 7-Methyloxydichlorpurins. Zur Analyse wurde die Base nochmals in verdünntem Ammoniak gelöst und durch Wegkochen des Ammoniaks wieder abgeschieden. Sie bestand dann aus glänzenden, langen, meist schief abgeschnittenen Blättchen, welche im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung $C_6H_6N_5ClO + H_2O$ zeigten. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 125°.

0.2294 g Sbst. verloren 0.0193 g H_2O.

$C_6H_6N_5ClO + H_2O$. Ber. H_2O 8.27. Gef. H_2O 8.41.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2110 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.0631 g H_2O.

0.1670 g Sbst.: 50.8 ccm N (19°, 758 mm).

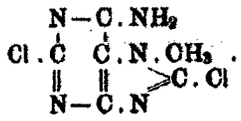
0.2129 g Sbst.: 0.1500 g AgCl.

$C_6H_6N_5ClO$. Ber. C 36.09, H 3.07, N 35.08, Cl 17.79.
Gef. » 36.26, » 3.32, » 34.88, » 17.43.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Bei schnellem Erhitzen sublimirt sie theilweise und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie verlangt zur Lösung ungefähr 1400 Theile siedendes Wasser und ungefähr 1000 Gewichtstheile kochenden Alkohol. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie sofort in glänzenden, sehr dünnen und langgestreckten Blättchen. Sie löst sich ferner in ca. 100 Theilen kochender, 14-procentiger Salzsäure, und beim Erkalten krystallisirt das Hydrochlorat in glänzenden, feinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop wie zarte Flaumfedern aussehen. Aus der Lösung in warmer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 krystallisirt beim Erkalten das Nitrat recht hübsch. Durch heisse Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 wird die Verbindung dagegen zerstört.

In warmer schwacher Natronlauge löst sie sich recht leicht; durch überschüssige Lauge wird aber das Natriumsalz, besonders beim Abkühlen, in feinen, biegsamen Nädelchen gefällt. In starkem Ammoniak ist die Base auch ziemlich leicht löslich, und diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag. Derselbe ist auch beim Erwärmen beständig, wenn kein Ueberschuss von Silbersalz angewandt war. Im entgegengesetzten Falle tritt beim Kochen allmählig Schwärzung ein.

7-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin,



Die Verbindung wird ganz in der gleichen Weise wie das zuvor beschriebene 9-Methylaminodichlorpurin gewonnen.

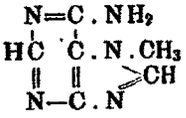
Die Ausbeute an Rohproduct beträgt ungefähr 90 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Zur völligen Reinigung wird die Base in heissem 80-procentigem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Wegkochen des Alkohols wieder abgeschieden. Durch zweimalige Krystallisation gelingt es so in der Regel, ein ganz farbloses Präparat zu gewinnen, dessen Menge ungefähr $^2/_3$ des Ausgangsmaterials beträgt. Die bei 120° getrocknete Base hat die Zusammensetzung $C_6H_5N_5Cl_2$.

0.2014 g Sbst.: 0.2420 g CO_2, 0.0424 g H_2O.
0.1990 g Sbst.: 0.2599 g AgCl.

$C_6H_5N_5Cl_2$. Ber. C 33.03, H 2.29, Cl 32.56.
Gef. » 32.77, » 2.33, » 32.31.

Die Verbindung färbt sich beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr gegen 270° und zersetzt sich bei höherer Temperatur immer mehr, ohne zu schmelzen. Sie verlangt zur Lösung von siedendem Wasser ungefähr 1000 Theile, von kochendem Alkohol etwa 900 Theile und von siedendem Amylalkohol ca. 350 Theile. Durch die geringe Löslichkeit in Alkohol und den Mangel eines Schmelzpunktes unterscheidet sie sich scharf von dem isomeren 9-Methyl-6-aminodichlorpurin. Aus der wässrigen und der alkoholischen Lösung krystallisirt sie beim langsamen Abkühlen in farblosen, langen, aber sehr feinen, biegsamen Nadeln. Sie löst sich ferner in etwa 15 Theilen kochender Salzsäure von 14 pCt., und beim Erkalten krystallisirt sofort das Hydrochlorat in feinen, häufig büschelförmig verwachsenen Blättchen. Die salzsaure Lösung giebt mit Goldchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisirt werden kann. Die Krystalle sind eigenthümlich gezackte Aggregate von unregelmässiger Form. Das Chloroplatinat ist gleichfalls in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich und bildet ein wenig charakteristisches gelbes Krystallpulver. In kalten Alkalien ist die Base unlöslich. Beim Kochen geht sie aber allmählich unter Veränderung in Lösung.

7-Methyl-6-aminopurin (7-Methyladenin),



Das fein gepulverte 7-Methyl-6-amino-2.8-dichlorpurin wird mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 über-

gossen, nach Zusatz von gepulvertem Jodphosphonium etwa 1 Stunde unter häufigem Schütteln stehen gelassen und dann die Digestion auf dem Wasserbade fortgesetzt, bis kein freies Jod mehr zu bemerken ist. Dabei erfolgt keine klare Lösung, weil das Methylaminopurin mit dem starken Jodwasserstoff eine recht schwer lösliche Verbindung bildet, welche wahrscheinlich 2 Mol. Jodwasserstoff enthält, aber schon durch Wasser einen Theil der Säure verliert. Man verdampft nach beendeter Reduction den Jodwasserstoff am besten unter stark vermindertem Druck, fügt zum Rückstand Wasser und verdampft nochmals, um die Säure möglichst zu entfernen. Das zurückbleibende einfache Jodhydrat wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in schönen, farblosen, derben Krystallen gewonnen. Die Ausbeute an diesem gereinigten Salz betrug ungefähr ebenso viel, wie das angewandte Methylaminodichlorpurin. Wird das Jodhydrat in concentrirter, warmer, wässriger Lösung mit Ammoniak zerlegt, so fällt, besonders beim Erkalten, die Base als krystallinische Masse aus. Zur völligen Reinigung wird sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Für die Analyse wurde die lufttrockne Substanz bei 125° getrocknet, wobei sie aber nur sehr wenig an Gewicht verlor.

0.2045 g Sbst.: 0.3598 g CO_2 und 0.0856 g H_2O.
0.1636 g Sbst.: 66.9 ccm N (21°, 764 mm).

$C_6H_7N_5$. Ber. C 48.33, H 4.69, N 46.98.
Gef. » 47.98, » 4.65, » 46.74.

Die Substanz schmilzt bei 351° (corr.) unter schwacher Braunfärbung. Bei höherer Temperatur sublimirt sie theilweise. Sie löst sich in ungefähr 29 Theilen kochendem Wasser und fällt beim Erkalten meistens als körniges Pulver, welches unter dem Mikroskop wenig charakteristisch aussieht. Zuweilen entstehen auch feine biegsame Nadeln. Die wässrige Lösung verändert weder Curcuma noch Lakmus.

In Alkohol ist sie viel schwerer löslich. Sie bildet ebenso wenig wie die isomere Verbindung Metallsalze und wird auch wie jene aus der wässrigen Lösung durch starkes Alkali gefällt.

Das Hydrochlorat ist in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten bei genügender Concentration langsam in mikroskopischen, häufig rechteckigen Täfelchen. Das Nitrat ist etwas schwerer löslich und krystallisirt in sehr kleinen, meist kugel- oder büschel-förmig verwachsenen Nadeln oder Prismen. Am schönsten ist das Sulfat. Zu seiner Bereitung löst man die Base in der 3-fachen Menge heisser 25-procentiger Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen, aber meist hübsch ausgebildeten, flächenreichen, manchmal prismatisch ausgebildeten Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung als gelber

krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich in heisser, sehr verdünnter Salzsäure, aber in der Regel unter Rücklassung einer geringen Menge eines andern Products und krystallisirt daraus meist in unregelmässigen Spiessen oder Nadeln, welche öfters durch seitliche Ansätze fransenartig gestaltet sind. Goldchlorid giebt ebenfalls einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher in heisser, sehr verdünnter Salzsäure klar löslich ist und daraus in gelben, vielfach federförmig verwachsenen, mikroskopischen Spiessen krystallisirt. Silbernitrat erzeugt in der heissen wässrigen Lösung der Base einen farblosen, meist amorphen Niederschlag. Derselbe löst sich in heisser verdünnter Salpetersäure, und beim langsamen Erkalten bildet sich dann ein weisser, aus äusserst feinen Nädelchen bestehender Niederschlag.

Verwandlung der beiden Methyladenine in die entsprechenden Methylhypoxanthine.

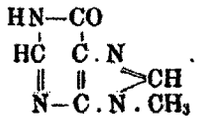
Für die Ausführung dieser Operation wurde im Wesentlichen die Vorschrift benutzt, welche Krüger[1]) als Ergänzung der Beobachtungen von Kossel für die Darstellung von Hypoxanthin aus Adenin gegeben hat. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es aber rathsam, die Menge der erforderlichen Schwefelsäure auch allmählich zuzugeben. Man löst deshalb 1 Theil Methyladenin in 20 Theilen heissem Wasser und 0.4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und lässt in die auf 70° gehaltene Flüssigkeit unter starkem Rühren eine verdünnte wässrige Lösung von 1 Theil Natriumnitrit im Laufe von einer Stunde eintropfen. Wenn die Hälfte des Nitrits eingeflossen, lässt man gleichzeitig mit dem Nitrit noch 0.6 Theile concentrirte Schwefelsäure, welche mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt ist, gleichfalls eintropfen. Zum Schluss darf eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssigem starkem Alkali kein Methyladenin mehr abscheiden. Sie wird jetzt mit Ammoniak schwach übersättigt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Das 7-Methylhypoxanthin, welches von mir schon auf anderem Wege erhalten wurde[2]), ist in Wasser recht leicht löslich. Um es zu isoliren, verdampft man deshalb die Flüssigkeit zur Trockne und extrahirt mit kochendem Alkohol. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt die Verbindung als krystallinische Masse zurück. Die Ausbeute an Rohproduct ist fast quantitativ. Zur völligen Reinigung wird sie am besten in der 5-fachen Menge heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 gelöst und mit etwas Thierkohle entfärbt. In der Kälte scheidet sich das Nitrat in schönen farblosen Krystallen aus. Um daraus das

[1]) Krüger, Zeitschr. für physiol. Chem. 18, 444.
[2]) Diese Berichte 30, 2409.

Methylhypoxanthin zu gewinnen, wird das Salz in wässriger Lösung mit Barythydrat zerlegt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat unter Zusatz von wenig Essigsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals mit kochendem Alkohol ausgelaugt. Aus der durch Abdampfen concentrirten Lösung scheidet sich das Methylhypoxanthin beim Erkalten in hübschen Krystallen ab. Das Präparat zeigte völlige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen 7-Methylhypoxanthin, insbesondere gab es auch bei weiterer Methylirung das durch seine Jodnatriumverbindung und den constanten Schmelzpunkt 244—246° scharf charakterisirte Dimethylhypoxanthin von Krüger.

9-Methylhypoxanthin (9-Methyl-6-oxypurin),



Diese bisher unbekannte Substanz ist in Wasser viel schwerer löslich, als die isomere Verbindung, und lässt sich in Folge dessen leichter isoliren. Sie scheidet sich bereits in der Wärme krystallinisch ab, wenn man die nach der obigen Vorschrift mit salpetriger Säure behandelte Lösung des 9-Methyladenins nach dem Uebersättigen mit Ammoniak auf dem Wasserbade etwa auf $^1/_5$ ihres Volumens concentrirt. Die Abscheidung ist nach einigem Stehen in der Kälte fast vollständig. Die Ausbeute an diesem schon recht reinen Product betrug 80 pCt. des angewandten Methyladenins. Zur völligen Reinigung genügte einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 120° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen.

0.2056 g Sbst.: 0.3602 g CO_2 und 0.0742 g H_2O.
0.1750 g Sbst.: 55.5 ccm N (16°, 766 mm).

$C_6H_6N_4O$. Ber. C 48.00, H 4.00, N 37.33.
Gef. » 47.78, » 4.01, » 37.27.

Das 9-Methylhypoxanthin schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 390° (corr.) unter Gasentwickelung und Braunfärbung. Es löst sich in 414 Theilen Wasser von 20°. [Für die Bestimmung wurde eine Lösung benutzt, welche durch 5-stündiges kräftiges Schütteln der feingepulverten Substanz mit Wasser hergestellt war.] Aus heissem Wasser, worin es etwa 10-mal leichter löslich ist, krystallisirt es in schmalen Blättchen, welche häufig büschelförmig vereinigt sind.

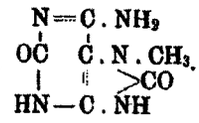
Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich; schwerer löslich ist das Nitrat. Es krystallisirt aus warmer verdünnter Sal-

petersäure in glänzenden, ziemlich compacten und flächenreichen Formen. Das Chloroplatinat krystallisirt aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure, worin es leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen gelben Nadeln. Schwerer löslich ist das Aurochlorat. Aus heisser verdünnter Salzsäure scheidet es sich in gelben Krystallen ab, welche meist zu federartigen Aggregaten vereinigt sind.

In verdünnten Alkalien ist das 9-Methylhypoxanthin besonders in der Wärme sehr leicht löslich. Concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz in feinen biegsamen Nadeln. In Ammoniak ist es auch viel leichter löslich, als in Wasser; beim Kochen wird aber das Ammoniaksalz zerlegt. Schwerer löslich und deshalb charakteristisch ist das Baryumsalz. Es krystallisirt aus heissem Wasser besonders beim Abkühlen sehr rasch in feinen, häufig kugelförmig verwachsenen Nadeln. Die wässrige Lösung des 9-Methylhypoxanthins giebt mit Silbernitrat einen farblosen amorphen Niederschlag. Derselbe löst sich in warmer verdünnter Salpetersäure, und beim Erkalten fallen farblose Nadeln aus.

Bei weiterer Methylirung, welche in der gewöhnlichen Weise mit der berechneten Menge Jodmethyl und Normal-Kalilauge durch Schütteln bei 80° ausgeführt wurde, gab die Substanz ein neues krystallinisches, gegen Alkali indifferentes und in Wasser leicht lösliches Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Dimethylverbindung ist, aber wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht wurde.

7-Methyl-6-amino-2.8-dioxypurin,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das 7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin mit der 10-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 130° im Oelbad erhitzt. Die Substanz ging bald in Lösung, und die farblose Flüssigkeit schied auch beim Erkalten keine Krystalle ab. Beim Verdampfen auf das halbe Volumen fiel dagegen das Hydrochlorat des Methylaminodioxypurins in langen Nadeln aus. Dieselben wurden nach dem Erkalten filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann in heissem verdünntem Ammoniak, wovon ziemlich viel nöthig ist, gelöst. Beim Wegkochen des Ammoniaks fiel das Methylaminodioxypurin in mikroskopisch feinen, rhombenähnlichen Blättchen aus. Die Ausbeute an diesem Präparat betrug 75 pCt. des angewandten Methylaminooxychlorpurins. Dasselbe wurde zur völligen Reinigung nochmals in der gleichen Art aus heissem wässrigem Ammoniak umkrystallisirt. Die lufttrockne Substanz hat die Formel $C_6H_7N_5O_2 + H_2O$.

0.2094 g Sbst.: 0.2763 g CO_2 und 0.0854 g H_2O.
0.1792 g Sbst.: 55.00 ccm N (22°, 764 mm).

$C_6H_7N_5O_2 + H_2O$. Ber. C 36.18, H 4.52, N 35.17.
Gef. » 35.99, » 4.53, » 34.95.

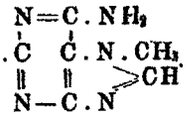
Das Krystallwasser entweicht bei 10-stündigem Erhitzen auf 150°.

$C_6H_7N_5O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 9.05. Gef. H_2O 8.53.

Im Capillarrohr über 320° erhitzt, bräunt sich die Substanz und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Leicht wird sie von Alkalien aufgenommen. Das Natriumsalz wird aus der kalten wässrigen Lösung durch concentrirte Lauge in äusserst feinen, biegsamen Nadeln gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen farblosen Niederschlag. Derselbe färbt sich in der Wärme allmählich dunkel, wenn ein Ueberschuss von Silbernitrat angewandt ist. Die Schwärzung ist aber lange nicht so stark wie bei dem analog constituirten 6-Aminodioxypurin. In warmer starker Salzsäure löst sich das Methylaminodioxypurin recht leicht, und beim Erkalten krystallisirt das schon erwähnte Hydrochlorat in Prismen oder feinen Nadeln. Warme 25-procentige Schwefelsäure löst ebenfalls sehr leicht, und bei genügender Concentration scheidet sich in der Kälte langsam das Sulfat in kugeligen Krystallaggregaten ab. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 zerstört die Substanz in der Wärme, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen auf dem Wasserbade die Murexidfärbung.

Zum Beweis, dass die Verbindung kein Abkömmling des Guanidins sei, wurden 0.5 g in der 10-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure suspendirt und durch allmählichen Zusatz von 0.1 g Natriumchlorat oxydirt, wobei völlige Lösung erfolgte. Eine Probe der Flüssigkeit gab beim Verdampfen auf Platinblech sehr stark die Murexidreaction. Nach $1\frac{1}{2}$-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit im Vacuum bei 40° verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge genau neutralisirt und durch Zusatz von Natriumpikratlösung auf Guanidin geprüft. Das Resultat war negativ, es fiel nur eine kleine Menge von Ammoniumpikrat aus.

7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin,



Ammoniak verändert das 7-Methyl-2.6-dichlorpurin[1]) verhältnissmässig leicht. Unter 100° wird nur das in Stellung 6 haftende Halogen substituirt, bei höherer Temperatur wird aber auch das zweite Chlor in gleicher Weise durch Amid ersetzt.

[1]) Diese Berichte 30, 2402.

Um das Methylaminochlorpurin darzustellen, werden 5 g 7-Methyl-2.6-dichlorpurin mit 200 ccm alkoholischem Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur halb gesättigt ist, im geschlossenen Gefäss 3 Stdn. auf 85—90° erhitzt. Anfangs ist es vortheilhaft, die Masse einige Male umzuschütteln, damit das Methyldichlorpurin sich völlig löst; später scheidet sich schon in der Wärme das schwer lösliche, neue Product krystallinisch ab. Nach beendeter Operation verdampft man ohne vorherige Filtration die Masse zur Trockne und entfernt das Chlorammonium durch Auslangen mit kaltem Wasser. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu quantitativ. Eine Probe derselben muss sich in sehr verdünnter Salzsäure schon in der Kälte leicht lösen.

Zur Reinigung wird es in ungefähr 70 Theilen siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich äusserst feine, weisse Nädelchen ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Der Verlust beim Umkrystallisiren ist nur gering.

Nach 2-tägigem Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz verlor die Substanz bei 130° nicht mehr an Gewicht.

I. 0.1901 g Sbst.: 0.2742 g CO_2, 0.0630 g H_2O.
II. 0.2254 g Sbst.: 0.1745 g AgCl.

$C_6H_5N_5Cl$. Ber. C 39.23, H 3.27, Cl 19.35.
Gef. » 39.34, » 3.68, » 19.14.

Die Verbindung schmilzt gegen 275° (corr. 284°) unter Gasentwickelung, löst sich in etwa 70 Theilen kochendem Wasser, ist auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt meist in feinen Nadeln.

Hydrochlorat und Nitrat sind in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren ziemlich gut. Schwer löslich sind Chloroplatinat und Aurochlorat und scheiden sich beide aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in gelben Krystallen ab.

Durch 3-stündiges Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure auf 120° wird das Methylaminochlorpurin in Heteroxanthin verwandelt, indem nicht allein das Halogen, sondern auch die Aminogruppe abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Das so entstandene Heteroxanthin wurde durch das Natriumsalz gereinigt und analysirt.

0.1710 Sbst.: 48 ccm N (15°, 776 mm).

$C_6H_6N_4O_2$. Ber. N 33.73, Gef. N 33.58.

Reduction des 7-Methylaminochlorpurins.

Wird die gepulverte Chlorverbindung mit der 8-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und gepulvertem Jodphosphonium bei 60—70° dauernd geschüttelt, so geht die Reduction recht glatt von statten und es scheidet sich während der Operation die schwer lösliche Verbindung des 7-Methyl-6-aminopurins (7-Methyladenin) mit

Jodwasserstoff in Krystallen ab. Das Ende der Reaction erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Der Jodwasserstoff wird jetzt am besten unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit Wasser übergossen, abermals verdampft, um die Säure möglichst zu entfernen, und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus dem so resultirenden Jodhydrat gewinnt man durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus heissem Wasser das reine 7-Methyladenin.

0.1951 g Sbst.: 0.3427 g CO_2, 0.0848 g H_2O.
0.1449 g Sbst.: 58 ccm N (16°, 762.5 mm).

$C_6H_7N_5$. Ber. C 48.33, H 4.70, N 46.98.
Gef. » 47.91, » 4.83, » 46.82.

Das Präparat zeigte völlige Uebereinstimmung mit der zuvor beschriebenen, aus dem 7-Methyl-6-aminodichlorpurin erhaltenen Base. Zur völligen Identificirung wurde es auch noch durch salpetrige Säure in das 7-Methylhypoxanthin übergeführt.

Die Ausbeute an reinem 7-Methyl-6-aminopurin beträgt etwa 80 pCt. der Theorie. Aus den Mutterlaugen lässt sich noch ein weniger reines Präparat gewinnen. Jedenfalls ist dieses Verfahren für die Darstellung des 7-Methyladenins am meisten zu empfehlen

7-Methyl-2.6-diaminopurin, $H_2N.C(=N)-C(=C.NH_2)-N=C.N(CH_3)>CH$

2 g 7-Methyldichlorpurin werden mit 40 ccm wässrigem Ammoniak von 14 pCt. im geschlossenen Rohr 4 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Diaminoproduct in feinen Nadeln ausgefallen. Man lässt mehrere Stunden krystallisiren und filtrirt. Die Mutterlauge enthält ein anderes Product, das nicht näher untersucht wurde. Bei richtig geleiteter Operation ist der rohe Diaminokörper chlorfrei. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohproduct in der 90-fachen Menge kochendem Wasser gelöst. Beim langsamen Erkalten scheidet sich die Base in kleinen, compacten, aber gut ausgebildeten Krystallen ab. Kühlt man dagegen die wässrige Lösung rasch auf 0° ab, so fallen feine, lange, meist sternförmig verwachsene Nadeln aus. Für die Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Die compacten Krystalle verloren, nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet waren, bei 130° kaum an Gewicht.

0.1974 g Sbst.: 0.3157 g CO_2, 0.0897 g H_2O.
0.1465 g Sbst.: 65.6 ccm N (17°, 746 mm).

$C_6H_8N_5$. Ber. C 43.90, H 4.88, N 51.22.
Gef. » 43.62, » 5.05, » 50.99.

Das Methyldiaminopurin schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 390° (corr.) unter starker Zersetzung. Es löst sich in ungefähr 90 Theilen heissem Wasser, und die Lösung reagirt neutral. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Es bildet schön krystallisirende Salze, aus deren Lösungen Alkali und Ammoniak die Base fällen. Das Hydrochlorat ist in warmem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen, farblosen Spiessen oder wetzsteinartigen Formen. Das Sulfat fällt aus der warmen Lösung in farblosen Blättern. Etwas schwerer löslich, als die beiden vorhergehenden Salze ist das Nitrat; es krystallisirt aus der warmen Lösung in hübschen, glänzenden, häufig wetzsteinartigen Formen. Das Chloroplatinat fällt aus der warmen Lösung in feinen, gelben Prismen. Golchlorid fällt aus der kalten salzsauren Lösung der Base zunächst sehr feine, gelbe Nadeln; dieselben verwandeln sich aber beim gelinden Erwärmen in eine körnige, gelbrothe Krystallmasse. Löst man diese durch Kochen der Flüssigkeit, so scheiden sich beim Erkalten zunächst wieder gelbe, meist kugelförmig verwachsene Nädelchen ab.

Silbernitrat erzeugt in der salpetersauren Lösung der Base sofort einen farblosen Niederschlag, welcher sich in warmer Salpetersäure auflöst und beim Erkalten fallen dann feine, häufig sternförmig verwachsene Nädelchen.

7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin, $Cl.C\begin{array}{l} N=C.NH.CH_3 \\ C.N.CH_3 \\ N-C.N \end{array}>CH$.

Erwärmt man 3 g des 7-Methyl-2.6-dichlorpurins mit einem Gemisch von 10 g der käuflichen, 33-procentigen, wässrigen Methylaminlösung und 40 ccm Alkohol am Rückflusskühler, so findet bald klare Lösung statt und nach ½ Stunde ist die Reaction beendet. Beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher erst mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die lufttrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.7133 g verloren bei 120° 0.1099 g Wasser.

$C_7H_8N_5Cl + 2H_2O$. Ber. H_2O 15.42. Gef. H_2O 15.41.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1866 g Sbst.: 0.2901 g CO_2 und 0.0696 g H_2O.

0.2089 g Sbst.: 0.1510 g AgCl.

$C_7H_8N_5Cl$. Ber. C 42.53, H 4.05, Cl 17.97.
Gef. » 42.34, » 4.14, » 17.88.

Rasch erhitzt, schmilzt die trockne Base bei 261° (corr. 269°) zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche aber bald unter leb-

hafter Gasentwickelung zerfällt. Zur Lösung verlangt sie ungefähr 70 Theile kochendes Wasser und krystallisirt beim Erkalten rasch in glänzenden rhombenähnlichen Blättern.

In warmer, sehr verdünnter Salzsäure löst sie sich sehr leicht, und bei genügender Concentration krystallisirt in der Kälte das Hydrochlorat in glänzenden, langen, schiefabgeschnittenen Platten oder Prismen. Das sonst sehr ähnliche Nitrat ist etwas schwerer löslich und krystallisirt desshalb beim Erkalten sehr rasch, meist in unregelmässig ausgebildeten Formen. Leichter löslich ist das Sulfat. Es krystallisirt in Folge dessen langsamer in kleinen, aber hübschen, derben Krystallen, welche unterm Mikroskop wie dicke Prismen oder auch wie 6-seitige Tafeln aussehen. Das Aurochlorat krystallisirt aus warmer verdünnter Salzsäure beim Erkalten sofort in feinen gelben Nadeln. Besonders schwer löslich, selbst in der Hitze, ist das Chloroplatinat. Aus verdünnter Salzsäure, wovon es aber auch sehr viel zur Lösung verlangt, fällt es nach dem Erkalten langsam in mikroskopisch kleinen, aber manchmal hübsch ausgebildeten Tafeln. Von Jodwasserstoff wird die Chlorverbindung leicht reducirt, aber das betreffende Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die chlorfreie Verbindung ist, wurde nicht näher untersucht. Dass der Base die oben angenommene Structurformel zukommt, glaube ich aus der vollkommenen Analogie mit dem Ammoniakderivat schliessen zu dürfen.

Einwirkung von Hydrazin auf 7-Methyl-2.6-dichlorpurin.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Hydrazin verändert das Methyldichlorpurin viel rascher als Ammoniak. Dabei entstehen Producte, deren Menge je nach den Bedingungen des Versuches stark schwankt. Eins derselben ist das einfache Methylhydrazinochlorpurin und entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4N_4Cl_2 + 2N_2H_4 = N_2H_4, HCl + C_6H_4N_4Cl . N_2H_3.$$

Es bildet sich in überwiegender Menge, wenn man eine warme wässrige Lösung des Chlorkörpers mit einem Ueberschuss von Hydrazin kocht. Die Stellung der Hydrazinogruppe habe ich noch nicht ermittelt, vermuthe aber, dass sie ebenfalls an Kohlenstoff 6 gebunden ist. Die zweite Verbindung entsteht aus 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Methyldichlorpurin. Da sie wohl in die Klasse der Hydrazokörper gehört, so nenne ich sie Hydrazomethylchlorpurin.

7-Methylhydrazinochlorpurin, $C_6H_4N_4Cl . NH . NH_2$.

Eine heisse Lösung von 1 g Methyldichlorpurin in 80 ccm siedendem Wasser wird in eine ebenfalls warme Lösung von 1 g Hydrazinhydrat eingegossen und das gelbe Gemisch noch einige Minuten ge-

kocht, wobei ein sehr geringer, aus äusserst feinen Nadeln bestehender Niederschlag entsteht. Uebersättigt man jetzt die heisse Lösung mit Essigsäure, so fällt das in Wasser fast unlösliche Hydrazomethylchlorpurin als farblose, sehr voluminöse Krystallmasse aus, deren Menge ungefähr 0.2 g beträgt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in schwach gelb gefärbten Nadeln das Methylhydrazinochlorpurin.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 0.6 g. Da dem Rohproduct eine kleine Menge des Hydrazokörpers beigemengt ist, so wird dasselbe nach dem Filtriren mit kaltem, sehr verdünnten Ammoniak verrieben. Dabei geht der Hydrazokörper mit gelber Farbe in Lösung. Der Rückstand wird aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Für die Analyse wurde das Product bei 100° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

$C_6H_7N_6Cl$. Ber. C 36.3, H 3.5, N 42.3, Cl 17.9.
Gef. » 36.1, » 3.6, » 42.2, » 17.9.

Die Base hat keinen Schmelzpunkt. Ueber 200° beginnt sie sich zu bräunen und wird bei stärkerem Erhitzen völlig schwarz. Sie löst sich in ungefähr 70 Theilen heissem Wasser. In heissem Alkohol ist sie erheblich schwerer löslich und krystallisirt daraus in feinen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln. In Aether ist sie so gut wie unlöslich. Von verdünntem Ammoniak wird sie nicht leichter als von Wasser aufgenommen. Dagegen löst sie sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure wieder gefällt. In verdünnten Mineralsäuren ist sie besonders bei gelindem Erwärmen sehr leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung in starker Salzsäure krystallisirt in der Kälte das Hydrochlorat in farblosen, häufig schief abgeschnittenen Säulen. Am schönsten ist das Sulfat, welches aus der warmen Lösung in sehr verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten ziemlich rasch in hübschen farblosen Nadeln oder Prismen ausfällt. Selbst in heissem Wasser recht schwer löslich ist das Pikrat. Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der heissen wässrigen Lösungen von Base und Pikrinsäure in feinen gelben Nadeln aus, welche bei 160—162° unter Zersetzung schmelzen.

Als primäre Hydrazinverbindung ist die Base gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich. In salzsaurer Lösung wird sie durch Platinchlorid schon in der Kälte zerstört, wobei ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht. Ihre alkalische Lösung giebt mit Fehling-scher Flüssigkeit in der Kälte sofort einen braunrothen Niederschlag — wie es scheint eine Kupferverbindung, und beim Erwärmen erfolgt unter Gasentwickelung die Bildung von Kupferoxydul. Auch von Kupfersulfat wird die Base in heisser wässriger Lösung alsbald unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt.

Hydrazomethylchlorpurin, ($C_6H_4N_4Cl . NH - NH . C_6H_4N_4Cl$).

Wie oben erwähnt, entsteht die Verbindung als Nebenproduct bei der Bereitung des Methylhydrazinochlorpurins. Ihre Menge wird erheblich grösser, wenn man bei dieser Operation äquimolekulare Mengen von Methyldichlorpurin und Hydrazin verwendet.

Ferner entsteht dieselbe durch Einwirkung des fertigen Methylhydrazinochlorpurins auf unverändertes Methyldichlorpurin.

$C_6H_4N_4Cl . N_2H_3 + C_6H_4N_4Cl_2 = HCl + C_6H_4N_4Cl . N_2H_2 . C_6H_4N_4Cl$,

wie folgender Versuch beweist:

Vermischt man die concentrirten heissen wässrigen Lösungen von gleichen Mengen dieser Verbindungen und hält die Flüssigkeit im Sieden, so beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung des Hydrazokörpers. Da aber die frei werdende Salzsäure der Reaction hinderlich ist, so empfiehlt es sich, zur Bindung derselben Natriumacetat hinzuzufügen und noch etwa 1 Stunde zu kochen. Die Menge des Hydrazokörpers beträgt dann 60—70 pCt. der Theorie. Wird derselbe heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, so ist das Product gleich rein. Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet. Die Zahlen passen recht gut auf die Formel

$$C_{12}H_{10}N_{10}Cl_2 + H_2O.$$

Ber. C 37.6, H 3.1, N 36.55, Cl 18.5.
Gef. » 37.2, 37.35, » 3.4, 3.3, » 36.3, » 18.4.

Eine Bestimmung des Wassers war leider nicht möglich. Bei 100° entweicht dasselbe nur zum kleineren Theil, selbst im Vacuum; auch bei 120° entsprach der Gewichtsverlust nur ungefähr einem halben Molekül Wasser und dabei trat schon eine leichte Gelbfärbung der Substanz ein, welche bei höherer Temperatur stärker wurde.

Das Hydrazomethylchlorpurin ist in heissem Wasser und in Alkohol recht schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In Mineralsäuren löst es sich besonders in der Wärme ziemlich leicht. Die Verbindungen mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisiren recht hübsch, besonders die letztere ist in der Kälte ziemlich schwer löslich. Auch von Ammoniak wird das Hydrazomethylchlorpurin schon in der Kälte leicht mit gelber Farbe gelöst und beim Neutralisiren wieder gefällt. Von verdünnten Alkalien wird es ebenfalls leicht aufgenommen und die anfangs gelbe Lösung färbt sich besonders in der Wärme allmählich dunkler.

Bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. DDr. G. Giebe, G. Pinkus und ganz besonders von Dr. Paul Hunsalz unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

---

15. R. F. Weinland und J. Alfa: Ueber ein Fluorsulfat und ein Fluorphosphat des Kaliums bezw. Rubidiums.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität München.]

(Eingegangen am 17. Januar, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In Verfolgung der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit O. Lauenstein beobachteten Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor in den Jodaten[1]) fand sich, dass auch in einigen sauren Sulfaten und Phosphaten Sauerstoffatome bez. Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt werden können. Diese Salze erhält man wie die Fluorjodate durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf die betreffenden Sulfate bezw. Phosphate.

A. Fluorsulfate.

Trikaliumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2HK_3 . H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von neutralem oder primärem Kaliumsulfat in etwa 40 pCt. Fluorwasserstoffsäure beim Concentriren bei mässiger Temperatur in schönen Krystallen und in sehr guter Ausbeute aus. Auch aus einer Lösung von neutralem Kaliumsulfat, dem noch Kaliumfluorid zugesetzt war, erhält man dieses Salz. Die Krystalle werden mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier über Aetzkalk getrocknet; event. können sie aus Fluorwasserstoffsäure umkrystallisirt werden.

Das Salz bildet farblose, durchsichtige, flache, gerade Prismen bis 2 cm Länge mit schrägen Endflächen. Die Krystalle treten theils einzeln auf, theils vereinigen sie sich zu schwalbenschwanzartigen Zwillingen, theils bilden sie, flach aufeinanderliegend, geschichtete Aggregate von ziemlich grosser Ausdehnung. In trocknem Zustande ist das Salz ziemlich beständig und verliert im Exsiccator kein Wasser, doch greift es Glas bei längerer Berührung damit an. An der Luft verlieren die Krystalle ihren Glasglanz in Folge der durch den Wasserdampf der Luft bewirkten Bildung von Sulfat und Fluorwasserstoff. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, es verflüchtigen sich zuerst Wasser und Fluorwasserstoff, und bei höherer Temperatur Schwefelsäure; im Rückstand bleibt Kaliumsulfat. Erhitzt man das Salz mit Bleioxyd, so verliert es bei etwa 105° den grösseren Theil seines Wassers, den Rest erst bei etwa 190°. Das Kaliumfluorsulfat ist in kaltem Wasser leicht löslich; concentrirt man die Lösung, so erhält man das Salz nicht mehr; dagegen lässt es sich, wie erwähnt,

[1]) Diese Berichte 30 (1897), 866.

aus Fluorwasserstoffsäure der angegebenen Concentration sehr gut umkrystallisiren. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Fluorwasserstoff.

$S_2O_7Fl_2HK_3 \cdot H_2O$. Ber. S 18.29, K 33.49, Fl 10.84, H_2O 7.71, O 29.67
I. Gef. » 18.4, » 33.2, » 11.1, » 7.8, » 29.5 (a. Diff.).
II. » » 18.4, » 33.7, » 9.7, » 8.2, » 30.0 » » .

(Das Fluor wurde nach der etwas modificirten Restmethode von Wöhler durch Verflüchtigung als Siliciumfluorid bestimmt.)

Das Salz lässt sich wohl am Besten von einem durch Anlagerung von 2 Mol. Wasser an 1 Mol. Schwefeltrioxyd entstehenden Schwefelsäurehydrat $OS(OH)_4$ ableiten. Vereinigen sich hiervon 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Wasser, so erhält man die durch folgende Formel ausgedrückte Säure: $\begin{array}{c} O{=}S\,.\,O\,.\,S{=}O \\ (OH)_3\ (OH)_3 \end{array}$; in dieser wären sodann 2 Hydroxylgruppen durch Fluor und 3 Hydroxylwasserstoffatome durch Kalium vertreten:

$$\begin{array}{c} Fl \qquad\quad Fl \\ O{=}S - O - S{=}O\,.\,H_2O. \\ (OK)_2\ \ OK\ \ OH \end{array}$$

Auch die Erscheinung, dass sich das Wasser des Salzes beim Erhitzen verschieden verhält, findet in der angegebenen Constitution ihre Erklärung; der in der Formel als Krystallwasser geschriebene Theil des Gesammtwassers verflüchtigt sich bei 105° (berechn. Procente: 5.1; gef.: 4.7, 4.3), der Rest, der als Hydroxyl in der Formel erscheint, erst bei etwa 190°. Das Salz würde demnach ein Derivat des sauren Kaliumsulfates der Formel $(SO_4)_2K_3H$ darstellen, welches bekanntlich beim Umkrystallisiren des Monokaliumsulfates aus Wasser entsteht.

Trirubidiumdifluordisulfat, $S_2O_7Fl_2HRb_3 \cdot H_2O$.

Dieses Salz entspricht nach Bildung, Form und Eigenschaften dem Kaliumsalz.

$S_2O_7Fl_2HRb_3 \cdot H_2O$. Ber. S 13.12, Rb 52.36, Fl 7.76, H_2O 5.52, O 21.24.
Gef. » 13.2, » 52.4, » 7.0, » 5.7, » 21.7
(aus Diff.).

Auch ein Cäsiumsalz scheint zu existiren, dagegen gelang es bis jetzt nicht, ein Fluorsulfat vom Natrium oder Ammonium oder einem mehrwerthigen Metall auf diese Weise darzustellen.

B. Fluorphosphate.

Monokaliummonofluorphosphat, $PO_3FlHK \cdot H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man den Trockenrückstand einer Lösung von 1 Mol. Trikaliumphosphat und 1 Mol. Kalium-

hydroxyd in soviel Fluorwasserstoffsäure von etwa 40 pCt., dass die heisse Flüssigkeit — die Lösung erfolgt unter starker Erhitzung — beim Erkalten nicht sogleich Salz ausscheidet; man concentrirt dann bei ganz mässiger Wärme, worauf das Salz in der Kälte auskrystallisirt. Die Ausbeute ist klein; etwa 40 g Phosphat liefern nur 4—5 g Salz. Hat man zu weit eingedampft und löst man das sich dann ausscheidende Salzgemenge durch Zusatz von Fluorwasserstoffsäure, so erhält man das Salz beim Concentriren nicht mehr oder nur in sehr geringer Menge. Auch lässt es sich nicht aus Fluorwasserstoffsäure umkrystallisiren. Tertiäres, secundäres und primäres Kaliumphosphat liefern das Salz ebenfalls nicht. Man wäscht es, wie das Fluorsulfat mit Fluorwasserstoffsäure ab und presst es zwischen Filtrirpapier.

Das Salz bildet farblose, glänzende, dicke, quadratische Tafeln von mehr als $^1/_2$ cm Seitenlänge mit abgestumpften Seitenkanten. Trocken ist das Salz ziemlich beständig, doch greift es Glas allmählich an. In feuchter Luft werden die Krystalle unter Austritt von Fluorwasserstoff rasch trübe. In Paraffin behalten sie ihre Durchsichtigkeit einige Zeit. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, es verflüchtigen sich Wasser und Fluorwasserstoff und Kaliumphosphat bleibt zurück. In Wasser löst sich das Salz unter Zersetzung zu einer stark fluorwasserstoffsauren Flüssigkeit; engt man diese ein, so wird es nicht wieder erhalten. Mit der Untersuchung der aus der Lösung des Salzes in Fluorwasserstoffsäure sich ausscheidenden Körper sind wir noch beschäftigt. Beim Erwärmen des Salzes mit Schwefelsäure entwickelt sich Fluorwasserstoff. (Es sei noch erwähnt, dass bei dem Salz die Reaction auf Phosphorsäure mit Ammoniummolybdänat durch die Gegenwart des Fluorwasserstoffes stark beeinträchtigt wird.)

$PO_3FlHK.H_2O$. Ber. P 19.85, K 25.06, Fl 12.15, H_2O 17.33, O 25.61.
I. Gef. » 20.0, » 25.5, » 12.2, » 17.2, » 25.1 (aus Diff.).
II. » » 20.0, » 24.9, » 11.7, » 17.8, » 25.6 » »

(Das Fluor wurde wie beim Sulfat bestimmt.)

Auch von dieser Fluorphosphorsäure giebt es ein dem Kaliumsalz durchaus analoges **Rubidiumsalz**.

$PO_3FlHRb.H_2O$. Ber. P 15.38, Rb 42.20, Fl 9.37, H_2O 13.35, O 19.75.
I. Gef. » 15.3, » 42.5, » 8.1, » 13.9, » 20.2 (aus Diff.).
II. » » 15.3, » —, » 9.4, » 13.8, » — » » .

Dagegen konnte auch hier weder von Natrium oder Ammonium, noch von einem mehrwerthigen Metall ein solches Fluorphosphat erhalten werden.

Was die Constitution des Salzes betrifft, so lässt es sich einfach vom primären Kalium- bezw. Rubidium-Phosphat ableiten, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Fluor ersetzt ist:

$$O = P\begin{cases} Fl \\ OH \\ OK \end{cases} . H_2O.$$

München, den 14. Januar 1898.

---

16. Karl Schaum: Ueber die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Körperformen.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Als hylotrop-isomer[1]) kann man solche Körperformen bezeichnen, welche sich direct in andere isomere Stoffe umwandeln lassen, wie beispielsweise Cyansäure und Cyanursäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure, rhombischer und monokliner Schwefel. Im Folgenden möchte ich einige Mittheilungen über die Bildung und Umwandlung hylotrop-isomerer Substanzen machen, und zwar zunächst über solche isomere Körper, bei welchen die Isomerie nicht durch Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekel, vielmehr nur durch verschiedenen Energieinhalt bedingt ist. Eine derartige physikalische Isomerie besteht im Allgemeinen zwischen den Aggregatzuständen sowie zwischen den polymorphen Formen eines Körpers. Wir wissen, dass zwei solche Phasen nur unter ganz bestimmten Bedingungen coëxistiren können; die Gleichgewichtspunkte für krystallisirt und flüssig sowie für zwei polymorphe Formen sind durch die Schnittpunkte der Dampfdruckcurven derselben gegeben und werden als Schmelz- resp. Umwandlungs-Punkt bezeichnet. Von den unter bestimmten Bedingungen möglichen Formen ist die mit dem geringsten Dampfdruck die beständigste; die übrigen Formen repräsentiren einen instabilen Zustand.

Vor einiger Zeit hat Ostwald[2]) einen neuen Weg zur Erforschung der instabilen Zustände, die schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind, durch Uebertragung der Lehre von der Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes auf die Beziehungen zwischen flüssiger und krystallisirter Phase, sowie zwischen polymorphen Formen, eröffnet. Die Frage nach der Bildungs-

---

[1]) Ueber die Bezeichnung »hylotrop« siehe Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 298 (1897).

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 289 (1897), Lehrbuch der allgemeinen Chemie II (2) 345.

möglichkeit und Existenzfähigkeit instabiler Formen hat Ostwald dabei in dem Sinne beantwortet, dass bei der Ueberschreitung eines Gleichgewichtspunktes eine Phase zunächst in ein metastabiles Gebiet kommt, in welchem sie in eine stabilere nur durch Berühren mit einem Keim derselben umgewandelt werden kann. Beim Ueberschreiten der Metastabilitätsgrenze gelangt dann der Körper in ein labiles Gebiet, in welchem er sich auch bei Keimfreiheit in eine stabilere Form umwandeln muss. Beim Verlassen des labilen Zustandes wird nach der Ostwald'schen Regel von allen möglichen Formen die nächstliegende gebildet. Während einzelne Stoffe, wie beispielsweise das von Ostwald angeführte Phenol, die Grenze zwischen dem metastabilen und dem labilen Gebiet scharf erkennen lassen, ist dies bei anderen Körpern nicht der Fall. Untersuchungen am Benzophenon, welche ich vor längerer Zeit ausgeführt, aber nicht von diesem Gesichtspunkt aus discutirt habe[1]), da Ostwald's Arbeit erst einige Zeit darauf erschien, führten zu dem Ergebniss, dass völlig keimfreies Benzophenon bei Zimmertemperatur häufig erstarrt, und zwar bildet sich dabei in den seltensten Fällen die metastabile Form. Dass bei Zimmertemperatur sowohl flüssiges als auch instabiles Benzophenon sich im metastabilen Gebiet befindet, geht daraus hervor, dass diese beiden Phasen noch bei sehr tiefen Temperaturen (— 20°) durchaus beständig sind. Aus diesen Gründen glaube ich die Annahme machen zu dürfen, dass im metastabilen Gebiet die Umwandlung in eine stabilere Phase auch bei Keimfreiheit durch gewisse, noch nicht näher bestimmbare Umstände verursacht werden kann. Dafür spricht auch die Möglichkeit der Aufhebung der Metastabilität unterkühlter Dämpfe durch Staubpartikel etc[2]). Ebenso kann beim Verlassen eines Zustandes die Bildung der nächstliegenden Phase durch derartige Umstände verhindert, oder doch deren sofortige weitere Umwandlung veranlasst werden. Analoge Beziehungen, wie bei einfachen Phasen, gelten auch für Lösungen.

Zur Publication dieser Notiz sehe ich mich durch eine Veröffentlichung von W. W. J. Nicol[3]) veranlasst, welcher ähnliche Untersuchungen in Aussicht stellt, und werde ich deshalb die am Benzophenon ausgeführten Versuche binnen Kurzem eingehend beschreiben; ich bemerke dabei, dass ich mit der Fortsetzung derselben beschäftigt bin.

In der erwähnten Abhandlung gelangt Nicol zu folgendem Schluss:

[1]) Die Arten der Isomerie. Marburg 1897.
[2]) Vergl. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32, 1 (1887).
[3]) Zeitschr. für anorg. Chem. 15, 397 (1897).

»Sobald unter den Bedingungen des Experimentes zwei allotrope Modificationen der gelösten oder geschmolzenen Substanz existiren können, dann ist das Eintreten von Uebersättigung resp. Ueberschmelzung möglich.«

Nicol bezeichnet mit allotrop nicht nur verschieden krystallisirte Formen derselben Substanz, sondern auch Formen mit verschiedenem Gehalt an Krystallwasser etc. Diese Art allotroper Körper würde man vielleicht besser als krystallisirt-phaseotrope Formen bezeichnen. Der angeführte Satz kann sich nur auf die Bildungsmöglichkeit eines metastabilen Zustandes bei constanter Temperatur beziehen, welche auf der Thatsache beruht, dass eine metastabile Phase (aufser bei dem Umwandlungspunkt) grössere Löslichkeit als eine stabilere und auch einen niedrigeren Schmelzpunkt als diese besitzt. Die von Nicol in Aussicht gestellte Untersuchung, ob die Herstellung metastabiler Zustände bei Existenz phaseotroper Formen stets möglich ist, muss auf Grund der angeführten Thatsache diese Möglichkeit unbedingt ergeben; ebenso sicher ist es aber, dass die Existenz derartiger Phasen für die Bildung metastabiler Zustände durch die Ueberschreitung einer Gleichgewichtstemperatur völlig belanglos ist. Ueber die Existenz der von Nicol besprochenen »labilen amorphen« Form muss bemerkt werden, dass der amorphe Zustand eines Körpers seine flüssige Form in unterkühltem Zustande repräsentirt, also mit dieser identisch ist (falls nicht, wie beim Schwefel, chemische Isomerie vorliegt).

Die Entscheidung, welcher Art von Hylotropie — d. h. ob physikalischer oder chemischer Hylotropie — gewisse Formen zugerechnet werden müssen, hat den Forschern bisweilen erhebliche Schwierigkeiten gemacht. Ich glaube, dass es für die physikalische Isomerie krystallisirter Formen (Polymorphie) ein sicheres Kriterium giebt: die Umwandlungsfähigkeit im krystallisirten Zustand. Hierbei muss natürlich jegliche Spur eines Lösungsmittels ausgeschlossen sein, da tautomere Körper bei Anwesenheit geringer Mengen eines solchen sich oft mit grofser Geschwindigkeit in einander umlagern. Gewisse Fälle, welche man der physikalischen Isomerie zuzurechnen geneigt ist, möchte ich der Tautomerie dann zuweisen, auch wenn chemische Belege noch fehlen, sobald eine Umwandlung im obigen Sinne unter keinen Umständen (bei genügend hoher Temperatur) möglich ist. Ein charakteristisches Beispiel hierfür bietet das von Gattermann [1]) beschriebene *m*-Nitro-*p*-acettoluid. Dasselbe krystallisirt in zwei Modificationen (weiss: Schmp. 95°; gelb: Schmp. 93.5°), welche identische Lösungen geben.

[1]) Diese Berichte 23, 1733 (1890).

So fand ich beispielsweise für 2 Lösungen von der weissen (I) resp. der gelben Form (II) in Amylalkohol, welche 1 Molekel auf 76.222 Molekel enthielten:

		I	II
d (4°)	bei 19.2°	0.8187	0.8187
	24.0°	0.8150	0.8148.

Ferner wurden für Lösungen von 1 Molekel in 25.756 Molekeln Toluol direct abgelesen:

n (Na-licht)	bei 26.6°	1.50020	1.50020
	23.6°	1.50103	1.50103
	19.1°	1.50306	1.50297.

Auch die Schmelzflüsse der beiden Formen erwiesen sich durch dilatometrische Messungen als identisch. Trotzdem glaube ich wegen der Unmöglichkeit der Umwandlung beider Formen bei Ausschluss eines Lösungsmittels Tautomerie (Gleichgewichtsisomerie) annehmen zu müssen.

Marburg a. L.

17. L. Vanino und F. Treubert: Zur Trennung von Quecksilber- und Wismuth-Salzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) hat der Eine von uns bereits erwähnt, dass die Reaction mittelst unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd auch zu quantitativen Trennungen von Metallsalzen benutzt werden kann. Es hat sich nun gezeigt, dass diese beiden genannten Reagentien eine glatte und rasch ausführbare Trennung von Quecksilberoxyd und Wismuthsalzen ermöglichen. Versetzt man nämlich eine schwach salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid und Wismuthoxychlorid mit einer Mischung von unterphosphoriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd (1 Tropfen käufliche unterphosphorige Säure auf 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd), so scheidet sich das Quecksilber quantitativ als Calomel ab, während Wismuth gelöst bleibt und mit einem erneuten Zusatz von unterphosphoriger Säure ausgefällt wird. Dieses ist das Princip der Methode.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: Man giebt zur Lösung genannter Salze einen Ueberschuss obiger Mischung, filtrirt nach ungefähr einstündigem Stehen das gebildete Calomel ab, wäscht zur vollständigen Entfernung der Wismuthlösung rasch mit

[1]) Diese Berichte 30, 2001.

verdünnter Salzsäure und schliesslich mit kaltem Wasser sorgfältigst aus und trocknet bei 105°. Das Filtrat, welches das Wismuth, Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure enthält, wird zur Entfernung der störenden Salzsäure und des Wasserstoffsuperoxydes unter Erwärmen mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zersetzt. Hierauf wird nochmals unterphosphorige Säure hinzugefügt und unter beständigem Umrühren über der freien Flamme so lange erwärmt, bis sich die Flüssigkeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlags vollkommen geklärt hat, und auf Wasserzusatz keine weisse Trübung mehr entsteht. Dabei ist es zweckmässig, gleich anfangs den schwammigen Niederschlag durch Druck mit dem Glasstabe in eine metallisch compacte Masse überzuführen, weil sonst der ursprünglich abgeschiedene Niederschlag von schwammig-poröser Beschaffenheit ausserordentlich leicht einer partiellen Oxydation beim Trocknen unterliegt, ein Umstand, den schon Classen bei der elektrolytischen Bestimmung der Wismuthsalze beobachtete. Nun filtrirt man auf ein gewogenes Filter oder Gooch, wäscht successive mit Wasser und Alkohol aus und trocknet bei 105°.

Resultate der Methode.

Angew. Subst.	1.0337 $HgCl_2$ u. 0.7947 BiOCl.								
Berechnet.	0.8986 HgCl	= 73.85	pCt.	Hg	u.	0.6371	Bi	= 80.17	pCt.
Gefunden.	0.8977	» = 73.79	»	»	»	0.6379	»	= 80.27	»
	0.8984	» = 73.84	»	»	»	0.6369	»	= 80.14	»
	0.8986	» = 73.85	»	»	»	0.6372	»	= 80.18	»
	0.8998	» = 73.95	»	»	»	0.6377	»	= 80.24	»
	0.8983	» = 73.83	»	»	»	0.6364	»	= 80.08	»

Die Resultate sind einwandsfrei, die Analysen rasch ausführbar. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

18. J. Traube: Ueber Molekulargewichte fester Stoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Januar vom Verf.)

In früheren Mittheilungen[1]) wurde gezeigt, dass die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro, sowohl für den gasförmigen wie flüssigen Aggregatzustand gültig sind.

Das Volumen der Körper wurde in beiden Zuständen dargestellt durch die Gleichung:

$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma n C + \psi,$$

d. h. das Molekularvolumen ist gleich der Summe der Atomvolumina (Schwingungsräume) vermehrt um das molekulare Covolumen.

[1]) J. Traube, diese Berichte 28, 3292 (1896) u. Wied. Ann. 61, 380 u. 395 (1897).

Die Atomvolumina sind in beiden Zuständen gleich gross, verschieden ist dagegen das molekulare Covolumen. Dasselbe ist bei 0° und 76 mm Druck für Gase im Mittel = 22300, für Flüssigkeiten = 24.5 ccm. Die Ausdehnung beider Covolumina mit der Temperatur erfolgt nach dem Gesetze von Gay-Lussac. Der kleinere Werth des Covolumens für die Flüssigkeiten ist die Folge der Anziehung der Molekeln, welche bewirkt, dass die — nicht associirten — Flüssigkeiten unter einem Drucke stehen von $K = \frac{22300}{24.5} = 910$ Atmosphären.

Welches sind nun die Volumverhältnisse bei den festen Stoffen?

Aus Schröder's[1]) Bestimmungen ergeben sich die folgenden specifischen Gewichte s bei Zimmertemperatur, Molekularvolumina V_m und deren Mittelwerthe M.

	s	V_m	M	CH_2
Silberacetat	3.222—3.259	51.8—51.3	51.55	
Silberpropionat	2.714	66.7	66.7	15.15
Silberbutyrat	2.353	82.9	82.9	16.2
Silberisovalerianat . . .	2.110—2.118	99.0—98.7	98.85	15.95
Silbercapronat	2.053—1.877	108.6—118.8	113.7	14.85
Silbercaprylat	1.740—1.771	144.2—141.8	143.0	2 × 15.35
Baryumformiat	3.233	70.2	70.2	
Baryumacetat	2.440—2.486	104.5—102.6	103.55	2 × 16.7
Baryumpropionat	1.970	143.7	143.7	2 × 20.1
Baryumisobutyrat	1.799—1.800	174.9—172.8	173.85	2 × 15.1
Kaliummethylsulfat . . .	2.057	72.9	72.9	
Kaliumäthylsulfat	1.809—1.792	90.7—91.5	91.1	18.2
Baryummethylsulfat . . .	2.285—2.375	174.9—173.6	174.25	
Baryumäthylsulfat . . .	2.955	205.9	205.9	2 × 15.8
Baryumpropylsulfat . . .	1.844	244.6	244.6	2 × 19.35
Baryumisobutylsulfat. . .	1.738—1.727	275.6—277.4	276.5	2 × 15.95
Baryumisoamylsulfat . . .	1.641—1.638	309.0—309.6	309.3	2 × 16.4
Oxamid	1.627—1.667	54.1—52.8	53.55	
Dimethyloxamid	1.281—1.307	90.5—88.8	89.65	2 × 18.05
Diäthyloxamid	1.164—1,173	123.7—122.8	123.25	2 × 16.8
Harnstoff	1.323—1.333	45.3—45.1	45.2	
Diäthylharnstoff	1.040—1.043	111.6—111.3	111.45	4 × 16.5
Quecksilbermethylchlorid .	4.063	61.7	61.7	
Quecksilberäthylchlorid . .	3.461—3.503	76.4—75.5	75.95	1 × 14.25

Das mittlere Volumen der Methylgruppe für den flüssigen Zustand war = 16.2 bei 15°; der Mittelwerth aus obigen festen Salzen ist = 16.66.

Wir gelangen somit zu dem Ergebniss, dass die Atomvolumina in allen 3 Aggregatzuständen gleich oder nahezu gleich

[1]) Schröder, diese Berichte 10, 848 u. 1871 (1877); 11, 2017 u. 2128 (1878); 12, 561 u. 1611 (1879); 13, 1070 (1880).

gross sind, ein Satz, mit welchem auch die zahlreichen weiteren volumetrischen Messungen von Schröder u. A. an organischen und anorganischen festen Stoffen im Einklang stehen.

In folgender Tabelle sind eine Anzahl einfach constituirter organischer Stoffe zusammengestellt. Die specifischen Gewichte und Molekularvolumina sind fast sämmtlich den Angaben von Schröder l.c. entlehnt [1]). Die Summe der Atomvolumina ΣnC wurde aus den früher [2]) bestimmten Werthen für den flüssigen Zustand berechnet $\Phi = V_m - \Sigma nC$ ist das molekulare Covolumen.

	s	V_m	M	ΣnC	Φ	x
Ameisensäure, CH_2O_2	1.245 bei 0°	36.9	36.9	22.0	14.9	1.8
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	1.080 bei 0°	55.5	55.5	38.1	17.4	1.8
Silberacetat, $C_2H_3AgO_2$	3.222—3.259	51.8—51.3	51.55	38.1	13.45	2.0
Silberpropionat, $C_3H_5AgO_2$	2.714	66.7	66.7	54.2	12.5	2.0
Harnstoff, CH_4ON_2	1.323—1.333	45.3—45.1	45.2	30.8	14.4	1.9
Sulfoharnstoff, CH_4SN_2	1.406	54.1	54.1	40.8	13.3	2.0
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$	1.449—1.452	84.2—84.0	84.1	74.1	10.0	2.2
Mannit, $C_6H_{14}O_6$	1.485—1.489	122.5—122.2	122.35	107.1	15.25	1.8
Benzol, C_6H_6	1.008 bei 5.3°	77.4	77.4	64.6	12.8	2.0
Phenol, C_6H_6O	1.131 bei 28°	83.1	83.1	67.4	15.7	1.8
Chinon, $C_6H_4O_2$	1.307—1.318	85.6—81.9	82.25	69.4	12.85	2.0
Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$	1.340—1.348	82.1—81.6	81.85	67.5	14.35	1.9
Resorcin, $C_6H_6O_2$	1.276—1.289	86.2—85.3	85.75	69.4	16.35	1.7
Hydrochinon, $C_6H_6O_2$	1.324—1.328	83.1—82.8	82.95	69.4	13.55	2.0
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$	1.443—1.463	87.3—86.1	86.8	67.7	19.1	1.5
Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	1.288—1.297	94.7—94.1	94.4	80.6	13.8	1.9
Salicylsäure, $C_7H_6O_3$	1.482—1.485	93.1—92.9	93.0	81.0	12.0	2.0
m-Oxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$	1.473	93.7	93.7	82.9	10.8	2.2
p-Oxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$	1.460—1.476	94.5—93.5	94.0	82.9	11.1	2.1
m-Amidobenzoësäure, $C_7H_7NO_2$	1.511	90.7	90.7	77.2	13.5	2.0
Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	1.220—1.236	111.5—110.0	110.75	96.7	14.05	1.9
Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$	1.246—1.249	118.8—118.6	118.7	104.9	13.8	1.9
Naphtalin, $C_{10}H_8$	1.145	111.9	111.9	99.1	12.8	2.0
α-Naphtol, $C_{10}H_8O$	1.224	117.8	117.8	101.4	16.4	1.7
β-Naphtol, $C_{10}H_8O$	1.217	118.2	118.2	101.4	16.8	1.7
Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$	1.156—1.161	146.5—145.6	146.05	128.0	18.05	1.6
Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$	1.419—1.438	146.6—144.7	145.65	134.8	10.85	2.2
Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$	1.4045	148.1	148.1	134.8	13.3	2.0
Tetraphenyläthan, $C_{26}H_{22}$	1.179—1.148	283.4—282.8	282.3	272.8	10.0	2.2

[1]) Die Werthe für Ameisensäure und Essigsäure vgl. Landolt-Börnstein's Tabellen 1894, für Benzol und Phenol Heydweiller, Wied. Ann. 61, 533 u. 534 (1897).

[2]) J. Traube, diese Berichte 28, 2924 (1895) und Ann. d. Chem. 290, 120 (1895).

[3]) In den Amidosäuren ist zweifellos ein Ringschluss anzunehmen; vgl. meine Abhandlung Ann. d. Chem. 290, 62 (1895). Das Ringdecrement wurde = 8 gesetzt.

Der normale Werth des molekularen Covolumens für den flüssigen Zustand ist = 25.9 ccm bei 15°; man erkennt, dass für den festen Zustand das Covolumen in den meisten Fällen sich nicht sehr von der halben Grösse dieses Werthes entfernt.

Dass bei der Verflüssigung eines Gases im Allgemeinen eine Verkleinerung des Covolumens stattfinden muss, ist leicht erklärlich, dass aber bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Molekeln sich associiren. Es gilt hier offenbar dasselbe, wie für diejenigen Flüssigkeiten (Hydroxylverbindungen u. s. w.), bei welchen früher ein zu kleines Covolumen gefunden wurde; war es doch bei diesen gelungen, aus dem Covolumen die Associationsfactoren meist in hinreichender Uebereinstimmung mit anderen Methoden[1]) zu berechnen.

Nehmen wir demgemäss an, dass auch für den festen Zustand der Satz von Avogadro gilt, und das molekulare Covolumen gleich demjenigen in flüssigem Zustande ist, so erhalten wir die Associationsfactoren x bei 15° nach der Gleichung[2]) $x = 1 + \frac{25.9 - \Phi}{12.95}$.

Die obige Tabelle zeigt, dass die festen organischen Stoffe meist aus Doppelmolekeln bestehen.

Dass diese Annahme nicht zu kühn ist, ergiebt sich aus folgender Tabelle: Die Werthe sind den Angaben von Walden[3]) entlehnt.

	$s^{20}/_4$	V_m	ΣnC	Φ	x
i-Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$	1.601	83.7	70.4	13.3	2.0
l-Aepfelsäure, $C_4H_6O_5$	1.595	84.0	70.4	13.6	2.0
Traubensäure, $C_4H_6O_5$	1.783	84.1	70.8	13.3	2.0
d-Weinsäure, $C_4H_6O_5$	1.755	85.5	70.8	14.7	1.9
l-Weinsäure, $C_4H_6O_6$	1.754	85.5	70.8	14.7	1.9
i-Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$ . . .	1.511	97.3	82.7	14.6	1.9
d-Glutaminsäure[4]), $C_5H_9NO_4$ . .	1.538	95.6	82.7	12.9	2.0
i-Mandelsäure, $C_8H_8O_3$	1.300	116.9	99.0	17.9	1.6
l-Mandelsäure, $C_8H_8O_3$	1.341	113.3	99.0	14.3	1.9

Das Volumen der inactiven Form ist nur wenig verschieden von demjenigen der activen Formen. Hieraus wurde schon früher ge-

[1]) J. Traube, diese Berichte 30, 273.

[2]) J. Traube, l. c. Das molekulare Covolumen normaler Flüssigkeiten ist annähernd = (24.5 1 + 0.00366 t.)

[3]) Walden, diese Berichte 29, 1699; vgl. auch die weiteren Werthe ibid. Das Decrement für den Pentamethylenring in den Camphersäuren ist annähernd gleich demjenigen für den Hexamethylenring zu setzen.

[4]) In den Glutaminsäuren ist wie in allen Amidosäuren ein Ring anzunehmen, dessen Decrement = ca. 8 zu setzen ist.

[5]) J. Traube, diese Berichte 29, 1394. Die Racemisirung erfolgt nach der Gleichung dd + ll = 2dl.

folgert, dass das Molekulargewicht der inactiven und activen Form stets das gleiche ist.

Da nun kaum zu bezweifeln ist, dass solchen Verbindungen, wie der festen Traubensäure, i-Aepfelsäure u. s. w., die doppelte Molekularformel zukommt, so ergiebt sich, dass in der That das normale Covolumen dieser und damit gewiss auch sämmtlicher anderen, festen, organischen Stoffe gleich demjenigen im flüssigen Zustande gesetzt werden darf.

Wollten wir diese Annahme nicht machen, so kämen wir zu dem höchst unwahrscheinlichen Ergebniss, dass diesen festen, activen und racemischen Verbindungen das Covolumen der Flüssigkeiten zukäme, dagegen allen anderen Verbindungen etwa der halbe Werth dieses Covolumens.

Der Satz von Avogadro ist auch auf den festen Zustand auszudehnen. Auch für den festen Zustand gilt bei 0° die Gleichung $V_m = \frac{m}{d} = \Sigma nC + 24.5$; und es ist überaus wahrscheinlich, dass hier ebenso wie bei Gasen und Flüssigkeiten das molekulare Covolumen sich bei 1° Temperaturerhöhung um $^1/_{273}$ seines Volumens ausdehnt. Ebenso gilt das Gesetz von Boyle, d. h. der innere Druck K ist dem Covolumen umgekehrt proportional. Für einen aus Doppelmolekeln bestehenden festen Stoff ist der innere Druck K bei 0° $= 22300 : {}^1/_2 \times 24.5 = 2 \times 910 = 1820$ Atmosphären.

Für die anorganischen festen Stoffe ist die Berechnung der Associationsfactoren und des Molekulargewichts etwas weniger genau durchführbar, da die Atomvolumina noch nicht hinreichend sicher bekannt sind. Aber man hilft sich am besten in folgender Weise:

Das molekulare Lösungsvolumen des Chlornatriums berechnet sich aus verdünntesten wässrigen Lösungen bei 18° = 16.3 ccm. Addirt man die Ionisationsconstante[1]) im Mittel = 13.5, so erhält man für nichtionisirtes Chlornatrium das molekulare Lösungsvolumen $v_m = 29.8$ ccm. Nun ist für wässrige Lösungen $v_m = \Sigma nC + 12.4$. Das Molekularvolumen V_m des festen Chlornatriums ist ferner = 27.0 ccm. Da $V_m = \Sigma nC + \psi$ zu setzen ist, so wird das molekulare Covolumen $\psi = 12.4 - (29.8 - 27.0) = 9.6$ und der Associationsfactor x annähernd $= 1 + \frac{25.9 - 9.6}{12.95} = 2.3$. In dieser Weise sind die folgenden Werthe berechnet.

Die specifischen Gewichte s der festen Stoffe sind den Angaben von Retgers sowie Le Blanc und Roland's[2]) entlehnt; die Werthe

---

[1]) J. Traube, Ann. d. Chem. 290, 88.

[2]) Retgers, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 293, 309; 4, 197—202, 595; 5, 430, 444; 6, 230, 236; Le Blanc und Roland, ibid. 19, 263.

v_m für verdünnteste wässrige Lösungen sind aus früheren[1]) und neueren Versuchen von mir hergeleitet; Φ und x haben die Bedeutung wie oben.

	s	V_m	v_m	Φ	x
Kaliumchlorid, KCl	1.989	37.5	25.5	10.9	2.2
Kaliumbromid, KBr	2.748	44.2	33.5	9.6	2.3
Kaliumjodid, KJ	3.091	53.7	44.4	8.2	2.4
Rubidiumchlorid, RbCl	2.827	42.8	31.7	10.0	2.2
Natriumchlorid, NaCl	2.167	27.0	16.8	9.6	2.8
Kaliumnitrat, KNO_3	2.109	48.0	35.9	11.0	2.1
Thalliumnitrat, $TlNO_3$	5.500	48.4	40.0	7.3	2.4
Natriumnitrat, $NaNO_3$	2.265	37.6	26.4	10.1	2.2
Silbernitrat, $AgNO_3$	4.352	39.1	25.4	13.3	2.0
Natriumchlorat, $NaClO_3$	2.496	42.6	34.3	7.6	2.4
Natriumbromat, $NaBrO_3$	3.254	46.4	34.3	11.2	2.1
Silberchlorat, $AgClO_3$	4.401	43.5	34.6	7.8	2.4
Kaliumsulfat, K_2SO_4	2.665	65.4	29.5	21.3	1.3
Natriumsulfat, Na_2SO_4	2.698	52.8	10.4	27.8	1.0
Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$	2.947	71.6	ca. 30	27.0	1.0
Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$	3.245	80.3	» 40	25.7	1.0
Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$	4.530	72.9	» 33	25.3	1.0

Die Tabelle hätte noch beliebig vergrössert werden können, doch habe ich mich auf die nach der Schwebemethode bestimmten specifischen Gewichte fester Stoffe beschränkt.

Es scheint nach obiger Tabelle, dass ebenso wie die festen organischen Stoffe, die aus 2 Ionen bestehenden Salze zum grössten Theil bimolekular, dagegen die Salze aus 3 Ionen meist monomolekular sind.

Schlüsse über das Molekulargewicht fester Stoffe konnte man bisher nur durch umständliche Versuche ziehen 1. auf Grund der Theorie der festen Lösungen, 2. aus der Dampfdichte.

Wenn ein fester Körper sich gleichzeitig in einem festen und einem flüssigen Lösungsmittel zu einer homogenen Lösung vertheilt, so stehen nach den Theorien von Nernst, sowie Guldberg und Waage die Concentrationen des gelösten Stoffes in beiden Zuständen dann in einem constanten, von der Concentration unabhängigen Verhältniss, wenn die Molekulargrösse des gelösten Stoffes im Mischkrystall und in der flüssigen Lösung dieselbe ist. Ist c_1 die Concentration in der flüssigen, c_2 in der festen Lösung, so gilt in diesem Falle die Beziehung $\frac{c_1}{c_2}$ = constant. Ist dagegen die Molekel in der festen Lösung n-mal grösser, so gilt die Beziehung $\frac{c_1}{\sqrt[n]{c_2}}$ = con-

[1]) J. Traube, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3, 3; 8, 12.

stant. Bei Stoffen, welche in der flüssigen Lösung ionisirt sind, gelten anscheinend die Gleichungen $\frac{c_1(1-\gamma)}{c_2}$ bezw. $\frac{c_1(1-\gamma)}{\sqrt[n]{c_2}}$, wenn γ den Ionisationscoëfficienten bezeichnet.

Küster[1]) hat auf diese Weise die Vertheilung von Naphtol in festem Naphtalin und Wasser untersucht und gelangt zu dem Schlusse: »die Krystallmoleküle des Naphtalins und des Naphtols sind von der Grösse $2\,C_{10}H_8$ und $2\,C_{10}H_8O$, und in den isomorphen Mischungen beider Verbindungen bilden sich die Moleküle $C_{10}H_8$ — $C_{10}H_8O$«.

Wie aus der Tabelle auf S. 132 ersichtlich, stehen die Ergebnisse von Küster und mir im besten Einklang.

Bei den Salzen sind die Verhältnisse wegen der Ionisation nicht so einfach. Hier ist vor allem eine umfassende Arbeit von A. Fock[2]) zu erwähnen. Während früher[3]) Fock zu Ergebnissen gelangt war, die mit den meinigen im besten Einklang stehen würden, kommt derselbe neuerdings zu dem Ergebniss, dass die Molekeln aller festen Salze einfach seien.

Es scheint mir aber, dass die Interpretation der gewiss sehr werthvollen Messungen von Fock besser durch die ältere Ansicht von Nernst und Roozeboom ersetzt wird; alsdann würden auch Fock's Ergebnisse mit der molekularvolumetrischen Methode in Einklang zu bringen sein.

Ferner ergiebt sich aus den Bestimmungen der Dampfdichte, dass organische Stoffe, wie Ameisensäure, Essigsäure, in festem Zustande grösstentheils bimolekular sein werden. Ebenso wurde die Dampfdichte des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids[4]) sowie des Eisenchlorids[5]) bei niederen Temperaturen den Formeln $(AlCl_3)_2$, $(AlBr_3)_2$, $(AlJ_3)_2$ und $(FeCl_3)_2$ entsprechend gefunden. Der Dampf des Kupferchlorürs entsprach der Formel $(CuCl)_2$, und die Dampfdichte des Silberchlorids[6]) liess auf einen Gleichgewichtszustand zwischen Molekeln von der Form $AgCl$ und $(AgCl)_2$ schliessen. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangt man auf Grund der Dichtebestimmungen der festen Verbindungen. Danach sind alle diese Stoffe im festen Zustande grossentheils oder völlig bimolekular, jedenfalls nicht, wie Fock annimmt, monomolekular.

---

[1]) Küster, Z. physik. Chem. 17, 357 (1895).
[2]) Fock, Z. Krystall. u. Mineral. 28, 337 (1897).
[3]) Fock, diese Berichte 28, 2734 (1895).
[4]) Nilson u. Pettersson, Z. physik. Chem. 1, 459 (1887).
[5]) V. Meyer, diese Berichte 12, 1199 (1879).
[6]) Biltz u. V. Meyer, diese Berichte 24, 726 (1889).

Betrachten wir endlich die Molekulargewichte fester Stoffe vom Standpunkte der Valenztheorie, so erscheint es mir vorläufig nicht wünschenswerth, unsere bisherigen Anschauungen über die Valenz der Atome zu ändern [1]).

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule, Berlin.

19. Rudolf Andreasch: Ueber einige Thioharnstoffderivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

Eine grössere Menge von Methyl- und Aethyl-Amin, die mir zu Gebote stand, wurde benutzt, um die Reihe der bisher bekannten Thiohydantoïne und Parabansäuren zu vervollständigen.

Thiohydantoïne. Zur Darstellung werden die betreffenden Thioharnstoffe mit Chloressigsäure resp. α-Brompropionsäureester in alkoholischer Lösung erwärmt und das durch Ammoniak abgeschiedene Thiohydantoïn durch Ausschütteln mit Aether extrahirt. Es wurden folgende Verbindungen erhalten: *n*-Aethylthiohydantoïn [2]), $C_5H_8N_2SO$, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 144°. *n*-*ν*-Diäthylthiohydantoïn, $C_7H_{12}N_2SO$, sehr leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln. β-Methyl-*n*-Aethylthiohydantoïn, $C_6H_{10}N_2SO$, Aethylallylthiohydantoïn, $C_8H_{10}N_2SO$, und Aethylphenylthiohydantoïn, $C_{11}H_{12}N_2SO$, wurden nur in Gestalt von schwach gelblich gefärbten, dickflüssigen Oelen erhalten; aus letzterem Thiohydantoïn entsteht durch Benzaldehyd ein in farblosen Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirendes Condensationsproduct, das β-Benzylidenäthylphenylthiohydantoïn, $C_{18}H_{16}N_2SO$. β-Methyläthylphenylthiohydantoïn bildet glashelle Nadeln vom Schmp. 101°.

Thioparabansäuren und Parabansäuren. Die geschwefelten Parabansäuren wurden durch Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung des betreffenden Thioharnstoffes und Erhitzen des

[1]) Denjenigen, welche sich mit meinen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung näher bekannt machen wollen, kann ich das bei F. Fischer, Berlin, soeben erschienene, auch nach anderer Richtung vortreffliche kleine Werk: Praxis der Molekelgewichtsbestimmung von Biltz, sehr empfehlen. Abgesehen von kleinen Einzelheiten bin ich mit Hrn. Biltz in Bezug auf das meinen Methoden gewidmete Capitel durchaus einverstanden.

[2]) Der Bezeichnung wurde das nachfolgende Schema von Hantzsch zu Grunde gelegt: (β) $CH_2 . S > C = NH$ (*n*)
(α) $CO . NH$ (*ν*)

entstandenen Cyanides mit Salzsäure erhalten. Zur Reindarstellung hat sich in den meisten Fällen das Ausschütteln mit Aether bewährt. Die Ueberführung der Thioparabansäuren in die Parabansäuren geschah durch Erwärmen mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung. Es wurden auf diese Weise erhalten: Aethylthioparabansäure, $C_5H_6N_2SO_2$, feine, strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 66°. Aethylparabansäure, $C_5H_6N_2O_3$, farblose, harnstoffähnliche Nadeln (Schmp. 45°). Diäthylthioparabansäure, $C_7H_{10}N_2SO_2$, flache gelbe Nadeln oder dickere Prismen (Schmp. 102°). Diäthylparabansäure, $C_7H_{10}N_2O_3$, sehr leicht lösliche, farblose Nadeln vom Schmp. 46°. Methyläthylthioparabansäure, $C_6H_8N_2SO_2$, feine, gelbe, lockere Nädelchen, deren Schmp. bei 62° liegt und die beim Entschwefeln in die jüngst von W. van der Sfooten [1]) aus Aethyltheobromin durch Oxydation mit Chromsäure erhaltene Methyläthylparabansäure, $C_6H_8N_2O_3$, vom Schmp. 44° übergehen. Methylallylthioparabansäure, $C_7H_8N_2SO_2$, sehr feine, gelbe, bei 56° schmelzende Nadeln, daraus erhältlich die Methylallylparabansäure, $C_7H_8N_2O_3$, schwer krystallisirende, in Wasser ölig werdende Nadeln vom Schmp. 42—43°. Aethylallylthioparabansäure, $C_8H_{10}N_2SO_2$, aus feinen, goldgelben Nadeln bestehender, atlasglänzender Krytallfilz (Schmp. 54°), durch Entschwefeln in die entsprechende Aethylallylparabansäure, $C_8H_{10}N_2O_3$, feine, weisse, spröde, bei 66° schmelzende Nadeln übergehend. Methylphenylthioparabansäure, $C_{10}H_8N_2SO_2$, krystallisirt in schwefelgelben feinen Nadeln oder orangegelben, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 170°. Durch Baryumcarbonat wurde dieselbe in Oxalsäure und Methylphenylthiobarnstoff gespalten. Silbernitrat führte sie in Methylphenylparabansäure, $C_{10}H_8N_2O_3$, über, die cholestrophanähnliche Blättchen vom Schmp. 148° darstellt. Aethylphenylthioparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2SO_2$, bildet äusserst prächtige, hochgelbe, an Jodblei erinnernde Schuppen, die einen Schmp. von 174° aufweisen; die entsprechende Aethylphenylparabansäure, $C_{11}H_{10}N_2O_3$, bildet warzenförmige, aus feinen Nädelchen zusammengesetzte Krystallaggregate, die bei 97° schmelzen. Diphenylthioparabansäure, $C_{13}H_{10}N_2SO_2$, stellt bronzefarbige, lockere, wollige Krystallnadeln dar (Schmp. 228°) und geht beim Entschwefeln in die bereits bekannte Diphenylparabansäure, $C_{13}H_{10}N_2O_3$, über. Di-*p*-tolylthioparabansäure, $C_{17}H_{14}N_2SO_2$, bildet ebenfalls wollige, bronzefarbige Nädelchen, die einen zähen Krystallfilz darstellen; Schmp. 236°. Die daraus erhaltene, in flachen weissen Nadeln krystallisirende Di-*p*-tolylparabansäure ist mit der bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindung identisch.

[1]) Apothekerzeitung 12, 5—6; chem. Centralbl. 1897, I, 284—285.

Unsymmetrisch zweifach substituirte Thioharnstoffe scheinen sich mit Cyangas nicht zu verbinden. Mindestens wurde bei Verwendung von Phenylpiperidylthioharnstoff nach Cyanbehandlung der Harnstoff unverändert zurück erhalten. Thiosemicarbazide dagegen scheinen sich wie die symmetrisch substituirten Thioharnstoffe zu verhalten, worüber Versuche im Gange sind.

Der Umstand, dass die ausführliche Publication aus äusseren Gründen erst am Ende des Studienjahres erfolgen kann, und dass von anderer Seite in ähnlicher Richtung gearbeitet wird, möge diese vorläufige Notiz entschuldigen.

20. J. Tcherniac: Bemerkungen zu der Mittheilung von John Procházka: Oxydation des Naphtalins mittels Permanganat.

(Eingegangen am 17. Januar.)

In seiner soeben erschienenen Mittheilung[1]) behauptet Procházka, dass ich in meinen Phtalsäure-Patenten keine genauen Angaben über die Bedingungen gemacht habe, unter denen die Oxydation des Naphtalins auszuführen ist. Diese Behauptung ist falsch. Sowohl für Permanganat als für das viel günstigere Manganat sind in meinen Patenten sorgfältig ausgearbeitete Vorschriften gegeben, neben denen die nachträglichen Angaben Procházka's belanglos erscheinen. Auch sonst nimmt es Procházka mit der Literatur und den thatsächlichen Verhältnissen nicht sehr genau. Die von Scherks[2]) entdeckte Phtalonsäure konnte man angesichts der Angaben von F. Lossen[3]) so wenig bei der Oxydation des Naphtalins erwarten, dass Henriques[4]), trotz eifrigen Suchens nach einem einfacheren Ausgangsmaterial als die Naphtole, das Verhalten des Naphtalins selbst gar nicht für prüfenswerth gehalten hat. Es lag also durchaus nicht so nahe, das Verfahren auf Naphtalin anzuwenden, wie Procházka es haben will.

Procházka behauptet ausserdem, dass er die Oxydation des Naphtalins zu Phtalonsäure im Jahre 1890 entdeckt habe. Das mag sein, aber es wäre wohl besser gewesen, wenn er diese Thatsache damals publicirt hätte, als jetzt, wo sie nur für ihn allein von Interesse sein kann.

Eine ausführliche Beschreibung der Phtalonsäure, ihrer Entstehungsbedingungen, des Anhydrids und anderer Derivate, beabsichtige ich sobald als möglich zu veröffentlichen.

[1]) Diese Berichte 30, 3108.
[2]) Diese Berichte 18, 378.
[3]) Ann. d. Chem. 144, 71.
[4]) Diese Berichte 21, 1607.

21. Wilhelm Wislicenus: Ueber Kupferverbindungen des Dicarboxylglutaconsäureesters.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche mit dem Dicarboxylglutaconsäureester, die inzwischen aufgegeben worden sind, wurde die Beobachtung gemacht, dass dieser Ester zwei verschiedene Kupferverbindungen liefern kann. Da diese Erscheinung wegen der Möglichkeit von Isomerien interessant erschien, wurde sie weiter verfolgt. Es stellte sich dann heraus, dass die eine Verbindung das neutrale, die andere das basische Kupfersalz des Esters ist.

Neutraler Kupferdicarboxylglutaconsäureester, $(C_{15}H_{21}O_8)_2Cu$.

Derselbe entsteht, wenn man eine etwa 15-procentige alkoholische Lösung von Dicarboxylglutaconsäureester mit der berechneten Menge Kupferacetat, in der 15- bis 20-fachen Menge Wasser gelöst, zusammengiebt, als gelbgrüner Niederschlag (Ausbeute ca. 90 pCt. der Theorie). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er sich mit grünlichbrauner Farbe löst, kann der Körper leicht gereinigt werden, und bildet so gelbgrüne feine Nädelchen, die bei 175—176° schmelzen[1]). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violet gefärbt.

$C_{30}H_{42}O_{16}Cu$. Ber. C 49.9, H 5.8, Cu 8.8.
Gef. » 49.3, » 5.7, » 8.6.

Basischer Kupferdicarboxylglutaconsäureester, $(C_{15}H_{21}O_8)Cu.OH$.

Diese Verbindung entsteht, neben dem neutralen Salz, namentlich dann, wenn man warme Ester- und Kupferacetat-Lösungen anwendet oder noch besser, wenn man die wässrige Lösung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters mit einem Ueberschuss von Kupferacetatlösung fällt. Von dem neutralen Kupfersalz ist sie am besten durch Methylalkohol zu trennen, in welchem sie schwer löslich ist. Sie hinterbleibt als blaugrüne Masse, die annähernd die Farbe des krystallisirten Kupferacetats besitzt. Aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisirt, erscheint sie in Form kleiner blaugrüner Prismen und schmilzt bei 193—195°. In Aethylalkohol löst sie sich leichter. Die Lösung ist grün gefärbt und giebt mit Eisenchlorid violette Färbung, die bald missfarben wird.

[1]) Claisen erwähnt diese Verbindung auch, ohne nähere Angabe der Art der Darstellung und der Zusammensetzung. Er findet den Schmp. zu 177° (Ann. d. Chem. 297, 88).

$C_{15}H_{22}O_9Cu$. Ber. C 44.0, H 5.4, Cu 15.5.
Gef. » 44.2, » 5.5, » 15.3.

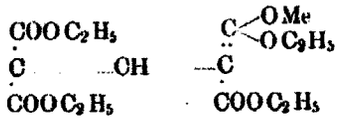
Der Beweis dafür, dass hier wirklich ein basischer Kupferdicarboxylglutaconsäureester von obiger Formel vorliegt, wurde schliesslich durch folgenden Versuch erbracht. Gleiche Moleküle basische Kupferverbindung (0.4 g) und Ester (0.35 g) wurden innig verrieben. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der blaugrün gefärbte Brei plötzlich fest und gelbgrün. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die neutrale Kupferverbindung in theoretischer Menge erhalten. Die gelbgrünen Nadeln schmolzen bei 174—175° und erhielten 8.8 pCt. Kupfer. Es war also folgende Reaction eingetreten:

$$(C_{15}H_{21}O_8).Cu.OH + C_{15}H_{22}O_8 = (C_{15}H_{21}O_8)_2Cu + H_2O.$$

Die Entstehung basischer Kupferverbindungen beobachtet man sehr oft bei der Klasse der β-Ketoverbindungen. Sie unterscheiden sich von den neutralen Kupfersalzen durch dunklere — mehr in's Blaue spielende — Farbe und geringere Löslichkeit, oft völlige Unlöslichkeit. Die Ester von geringerer Acidität scheinen mehr zur Bildung solcher Verbindungen zu neigen. Auch basische Kupferalkylate scheinen vorzukommen, namentlich bei den β-Formylverbindungen[1]).

Durch die Fähigkeit, mit Kupferacetat eine Kupferverbindung zu liefern, zeigt der Dicarboxylglutaconsäureester ebenso wie durch die von Conrad und Guthzeit entdeckte Eisenchloridreaction[2]) eine auffallende Aehnlichkeit mit den β-Ketonsäureestern, für welche Claisen[3]) eine Erklärung in dem stark acidificirenden Einfluss der Gruppe: $C(COOC_2H_5)_2$ findet, die eine ähnliche Wirkung ausübe wie der doppelt gebundene Sauerstoff.

Da es höchst wahrscheinlich ist, dass in allen beständigen Metallverbindungen das Metall an den Sauerstoff gebunden ist[4]), so wird man für die Natrium-, Kupfer- und Ferri-Verbindung des Dicarboxyglutaconsäureesters die Structurformel



annehmen müssen. Es fragt sich nun, ob nicht auch der freie Ester diese Structur besitzt oder mit andern Worten die Enolform darstellt.

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. 291, 212.

[2]) Ann. d. Chem. 222, 252; diese Berichte 22, 1415.

[3]) Ann. d. Chem. 297, 14—16.

[4]) Die Gründe hierfür sind in einem Vortrag über Tautomerie (Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, II. Bd., 6. und 7. Heft, S. 240 ff., 244 ff.), zusammengestellt worden.

umsomehr als z. B. Guthzeit und Dressel[1]) die Entstehung dieser Form unter dem Einfluss erhöhter Temperatur anzunehmen geneigt sind. Aus diesen Gründen habe ich vor einiger Zeit ein Präparat des reinen Dicarboxylglutaconsäureesters an Hrn. Prof. Drude zur Untersuchung seines Verhaltens gegen elektrische Wellen gesandt. Aus der von ihm gefundenen Thatsache[2]), dass der Ester diese Wellen absorbirt, wäre zunächst in der That auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu schliessen. Da aber der ebenfalls eingesandte Benzalmalonsäureester[3]), der keine Gelegenheit zur Bildung einer Enolform bietet, ebenfalls absorbirt, so kann in diesen und ähnlichen Fällen aus der Absorption noch nicht mit Sicherheit auf die Hydroxylgruppe geschlossen werden. Es wäre nicht uninteressant, den Dicarboxylglutaconsäureester und Benzalmalonsäureester auch mit Hilfe der andern physikalischen Constitutionsbestimmungsmethoden (Refraction und Rotation) zu vergleichen. Vermuthlich würde man auch hier eine starke Abweichung von dem normalen Verhalten finden.

Bezüglich der Constitution wird man es beim Dicarboxylglutaconsäureester mit ähnlichen Verhältnissen zu thun haben, wie beim Acetessigester, von dem wohl anzunehmen ist, dass er aus einem im Gleichgewichtszustand befindlichen Gemenge von wenig Enol- mit viel Keto-Form besteht[4]), durch Alkalien, Eisenchlorid, Kupferacetat etc. aber rasch in Metallverbindungen der Enolform übergeführt wird.

Dass der Dicarboxylglutaconsäureester sich gegen Lösungsmittel ebenfalls ganz ähnlich wie der Acetessigester verhält, konnte durch colorimetrische Versuche[5]) leicht constatirt werden. So werden methylalkoholische Lösungen durch Eisenchlorid viel stärker gefärbt, als z. B. Benzollösungen.

---

[1]) Diese Berichte 22, 1418. [2]) Diese Berichte 30, 962.

[3]) Nähere Ausführungen bei Drude, a. a. O.

[4]) Ich muss Knorr (Ann. 293, 100—101, Anm.) darin zustimmen, dass die Eisenchloridreaction des Acetessigesters noch nicht an sich die Anwesenheit der Enolform beweist. Die obige Annahme, die auch Knorr macht, gründet sich nur auf allgemeine Anschauungen über Tautomerieverhältnisse. (Vergl. in dem angeführten Vortrag über Tautomerie S. 243.)

[5]) Ann. d. Chem. 291, 147; vergl. J. Traube, diese Berichte 29, 1715.

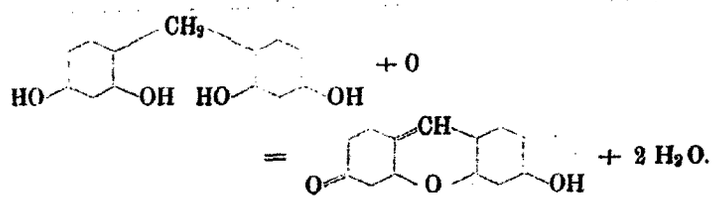
22. Leopold Kahl: Ueber Condensationsproducte von Aldehyden mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren und davon derivirende Diphenylmethanfarbstoffe.

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

(Eingegangen am 21. Januar.)

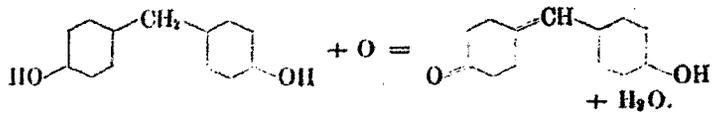
Oxyfluorone entstehen nach R. Möhlau und P. Koch[1]) aus solchen Condensationsproducten von Aldehyden mit phenolartigen Verbindungen, welche der Bedingung genügen, dass sie im Molekül mindestens vier Hydroxylgruppen enthalten, von denen sich zwei in Para- und zwei andere in Ortho-Stellung zu dem die beiden carbocyclischen Radicale bindenden Aldehydrest befinden.

Dieser Forderung entspricht das Methylendiresorcin, welches in Formaldehydoxyfluoron überführbar ist.



Ist die für die Entstehung von Fluoresceïnfarbstoffen nothwendige Bildung des Pyronringes durch das Fehlen der beiden orthoständigen Hydroxyle ausgeschlossen, so kann die Oxydation des Condensationsproductes zu einer aurinartigen Verbindung führen.

Das einfachste derartige Aurin, das Formaurin, könnte durch Oxydation des *p*-Dioxydiphenylmethans gebildet werden.



Von diesen Gesichtspunkten aus wurde nachstehende Untersuchung auf Veranlassung von Prof. Möhlau unternommen.

I. Aldehyde und Phenole.

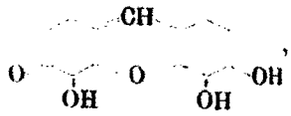
Aus der Zusammensetzung der durch Arbeiten von Baeyer und seinen Schülern Claus, Michael, Claisen, Caro, Möhlau und Koch bekannt gewordenen Condensationsproducte von Aldehyden mit Phenolen lässt sich schliessen, dass sich der Formaldehyd mit Phenolen stets im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen verbindet.

[1]) Diese Berichte 27, 2887.

Der Acetaldehyd zeigt dieses Verbindungsverhältniss nur bei der Vereinigung mit einwerthigen Phenolen; mit mehrwerthigen Phenolen tritt er dagegen auch oder ausschliesslich im Verhältniss von zwei Molekülen Aldehyd zu zwei Molekülen Phenol zusammen. Das Gleiche gilt vom Benzaldehyd.

Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrogallol.

Das Methylendipyrogallol wurde auf seine Ueberführbarkeit in das Formaldehydtrioxyfluoron,

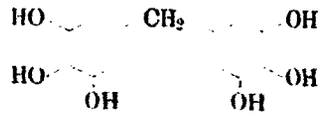


besonders deshalb geprüft, weil ein Vergleich desselben mit dem aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol entstehenden Galleïn wegen der nahen Beziehung beider Körper von Interesse war.

Das schon von Caro[1]) beschriebene Methylendipyrogallol erhält man in besserer Ausbeute unter folgenden Bedingungen:

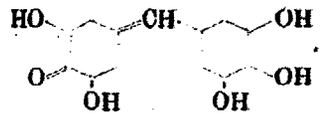
50 g Pyrogallol, in 250 ccm Wasser gelöst, versetzt man mit 15 g Formaldehydlösung von 40 pCt. und fügt sodann langsam unter Rühren concentrirte Salzsäure so lange hinzu, bis der sofort entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt. Dazu braucht man annähernd 125 ccm. Man lässt nun das Reactionsgemisch 2—3 Stunden stehen, wobei die ganze Masse gelatineartig erstarrt. Das Product wird mit Wasser gewaschen, auf Thontellern an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 16 pCt. des angewendeten Pyrogallols. Der geringste Ueberschuss der von der Theorie geforderten Aldehydmenge hat die Bildung einer zähen, filzartigen, röthlichen Masse zur Folge, welche zum Unterschiede von Methylendipyrogallol in Alkalien unlöslich ist. Von der Concentration der Salzsäure ist die Entstehung dieses Productes unabhängig.

Die angestrebte Umwandlung des Methylendipyrogallols in Formaldehydtrioxyfluoron liess sich auf keine Weise erreichen. Es wird dies erklärlich, wenn man annimmt, dass die Zusammensetzung des Methylendipyrogallols durch die Formel



ausgedrückt wird. Eine solche Verbindung sollte aber durch Oxydation in das Analogon des Pyrogallaurins von Caro[2]) in der Diphenylmethanreihe überführbar sein. Dies ist in der That der Fall.

[1]) Diese Berichte 25, 947. [2]) Diese Berichte 25, 2675.

Formopyrogallaurin, 

Beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure erfährt das Methylendipyrogallol eine Veränderung, die sich durch eine braunrothe Färbung und durch die Entwickelung von schwefliger Säure zu erkennen giebt. Bei 100° getrocknete Substanz wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, und die Lösung im geschlossenen Gefässe 24 Stunden der Ruhe überlassen. Lässt man darauf die schwefelsaure Lösung in offener Schale sich durch Wasseranziehung allmählich verdünnen, so fällt der neue Farbkörper in schwarzen, undurchsichtigen, krystallinischen Körnchen aus. Zur Reinigung wurde er nach dem Auswaschen in heissem Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch heissen salzsäurehaltigen Alkohol wieder abgeschieden. Die nach 24 Stunden ausgefallenen Krystalle, welche sich als schwefelfrei erwiesen, wurden nach dem Trocknen bei 135° analysirt. Die Ausbeute ist gering.

$C_{13}H_{10}O_6$. Ber. C 59.54, H 3.81.
Gef. » 58.94, » 3.36.

Das Formopyrogallaurin stellt ein schwarzes, metallisch-glänzendes Pulver dar, welches in heissem Wasser ziemlich löslich ist und durch Ansäuern der Lösung wieder abgeschieden wird. In Alkohol löst es sich wenig, in kohlensauren Alkalien leicht mit braungrauer Farbe, in Aetzalkalien mit grüner Farbe. Die Farbe ist sehr unbeständig und geht alsbald in ein schmutziges Grau über. Es ist ein Beizenfarbstoff, welcher gechromte Wolle violet aufärbt.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Pyrogallol.

Die Condensation von Acetaldehyd mit Pyrogallol liefert unter verschiedenen Bedingungen zwei Condensationsproducte, ein krystallinisches und ein amorphes.

50 g Pyrogallol wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit der einem halben Molekül entsprechenden Menge (8.8 g) Acetaldehyd versetzt. Sodann wurden langsam unter stetem Schütteln 125 – 150 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung farbloser Krystalle. Als sich dieselben nicht weiter vermehrten, wurden sie nach dem Erkalten abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Das trockene Product wurde aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus nicht vollkommen gesättigten Lösungen krystallisirt es in Nadeln, aus gesättigten in Prismen. Die im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_6 + {}^1/_2H_2O$.

Ber. C 61.34, H 5.43.
Gef. » 61.42, » 6.01.

Das Krystallwasser verliert sie beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 110°.

$C_{16}H_{16}O_6$. Ber. C 63.15, H 5.26.
Gef. » 62.83, » 5.28.

Hiernach ist der Körper aus zwei Molekülen Acetaldehyd und zwei Molekülen Pyrogallol durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Er ist schwer löslich in absolutem Alkohol, Aether, Aceton, Methylalkohol und Essigäther, leichter in verdünntem Aethylalkohol. In kohlensauren Alkalien löst er sich schwer mit gelbbrauner Farbe. Von ätzenden Alkalien wird er leicht aufgenommen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft anfangs roth, dann gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure ist er auch in der Wärme unlöslich. Der Farbstoffbildung ist er nicht zugänglich. Beim Erhitzen zersetzt er sich ohne zu schmelzen.

Führt man die Condensation bei Gegenwart überschüssigen Aldehyds und bei gewöhnlicher Temperatur aus, so resultirt ein amorphes Product, welches seiner unerquicklichen Eigenschaften halber nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Formaldehyd auf Naphtoresorcin.

Das von P. Friedländer und H. Rüdt[1]) beschriebene 1.3-Dioxynaphtalin zeigt in mehrfacher Hinsicht die Eigenschaften und das Verhalten des Resorcins; es wird daher auch als Naphtoresorcin bezeichnet. Mit Formaldehyd condensirt es sich zu Methylendinaphtoresorcin, welches in Formaldehydoxynaphtofluoron überführbar ist.

Methylendinaphtoresorcin, $CH_2 < \begin{matrix} C_{10}H_5(OH)_2 \\ C_{10}H_5(OH)_2 \end{matrix}$.

Zu dessen Darstellung wurden 5 g Naphtoresorcin[2]) in 100 ccm Wasser gelöst. Die schwach opalescirende, durch Behandeln mit Thierkohle geklärte Lösung wurde mit 2 g concentrirter Salzsäure und dann mit 2 g Formaldehydlösung von 40 pCt. versetzt. Die Mischung trübte sich alsbald und schied einen Krystallbrei des Condensationsproductes ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und in dieser Form nach dem Trocknen bei 130° analysirt, da es sich beim Umlösen stark röthet.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75.90, H 4.82.
Gef. » 75.24, » 4.90.

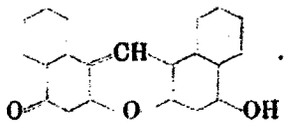
Das Methylendinaphtoresorcin bildet im reinen Zustande ein aus unregelmässigen Blättchen bestehendes farbloses Krystallpulver. In

[1]) Diese Berichte 29, 1609.

[2]) Für freundliche Ueberlassung reinen Naphtoresorcins (Schmp. 124°) sind wir den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zu Dank verpflichtet. Möhlau.

heissem Wasser ist es sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. In Alkohol, Aether und Eisessig löst es sich leicht, desgleichen in kohlensauren und ätzenden Alkalien und zwar mit gelber Farbe. Letztere Lösungen färben sich an der Luft erst braungelb, dann braunroth. Es schmilzt unter Röthung bei 164.5°.

Formaldehydoxynaphtofluoron,



Gegenüber dem Methylendiresorcin ist das Methylendinaphtoresorcin insofern wesentlich reactionsfähiger, als es sich in concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter Entwickelung von schwefliger Säure mit gelbrother Farbe und starker grüner Fluorescenz löst, um in das Oxyfluoron der Naphtalinreihe überzugehen.

Zu dessen Gewinnung wurde ein Theil Methylendinaphtoresorcin in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und die sich immer tiefer färbende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage im geschlossenen Gefässe stehen gelassen. Künstliche Erwärmung führt leicht zur Bildung von Sulfosäure. Zur allmählichen Verdünnung durch Wasseranziehung wurde dann die Farbstofflösung in feuchte Atmosphäre gebracht, unter welchen Umständen sich das Oxyfluoron allmählich in kleinen, undurchsichtigen, wavellitförmigen Krystallen abschied. Zur Reinigung wurde es erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und hierauf mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet.

$C_{21}H_{12}O_3$. Ber. C 80.77, H 3.85.
Gef. » 80.26, » 4.13.

Das Formaldehydoxynaphtofluoron bildet ein dunkelgelbes bis braunes, körnig krystallinisches Pulver, in Wasser und Alkohol sehr schwer, besser in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich, in Aether, Aceton und Benzol unlöslich. In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst es sich mit gelb-rother Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit röthlich-gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz[1]).

[1]) Ergänzend sei hier bemerkt, dass die gelben Lösungen des Formaldehydoxyfluorons, Formaldehydoxytolufluorons und Acetaldehydoxyfluorons (diese Berichte 27, 2887) in concentrirter Schwefelsäure grüne Fluorescenz zeigen. Möhlau.

II. Aldehyde und Phenolcarbonsäuren.

Bezüglich der Wirkungsweise von Formaldehyd auf Phenolcarbonsäuren beweist die Existenz der Methylendigallussäure und der ferner dargestellten Methylendiresorcylsäure, Methylendisalicylsäure und Methylendikresotinsäure, dass deren Bildung durch Vereinigung eines Moleküls der ersteren mit zwei Molekülen der letzteren erfolgt.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenolcarbonsäuren ist bisher noch nicht studirt worden. Die Untersuchung der sich hierbei bildenden Condensationsproducte wird meist durch deren geringes Krystallisationsvermögen erschwert. Bei ihrer Entstehung sind zwei Moleküle des Aldehyds und zwei Moleküle der Phenolcarbonsäure betheiligt.

Die gleichen Verhältnisse gelten für den Benzaldehyd.

Einwirkung von Formaldehyd auf Salicylsäure.

Die Methylendisalicylsäure wird in fast quantitativer Ausbeute nach dem von J. R. Geigy & Co. beschriebenen Verfahren[1]) erhalten.

2 Theile Salicylsäure wurden mit 1 Theil Formaldehydlösung von 40 pCt. und 8 Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver verwandelt hatten. Das mit Wasser ausgekochte Product wurde zur weiteren Reinigung in heisser 50-procentiger Essigsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Wasser ausgespritzt.

Die Methylendisalicylsäure fällt so in feinen, bald erstarrenden Tröpfchen aus. In gut krystallisirtem Zustande konnte sie nicht erhalten werden. In Wasser ist sie sehr schwer, in absolutem und verdünntem Alkohol und in Essigsäure leicht löslich. Nach der Angabe des Patentes schmilzt sie bei 238°. Nach meiner Beobachtung erweicht sie bei dieser Temperatur und schmilzt unter Aufschäumen bei 242°.

$C_{15}H_{12}O_6$. Ber. C 62.50, H 4.16.
Gef. » 62.10, » 4.29.

Formaurindicarbonsäure, $HOOC\underset{O}{<}C_6H_3 \quad CH > C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}$.

Eingangs wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass durch Oxydation des *p*-Dioxydiphenylmethans Formaurin gebildet werden könne. Orientirende Versuche haben jedoch zu einem fassbaren Product bisher nicht geführt. Bei der Methylendisalicylsäure waren dieselben von besserem Erfolge begleitet, indem es gelang, aus dieser Säure eine Dicarbonsäure des Formaurins zu erhalten.

---

[1]) D. R. P. No. 49970.

Löst man 20 g bei 120° getrockneter Methylendisalicylsäure in der Kälte in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und versetzt diese Lösung mit der 1 Mol. N_2O_3 entsprechenden Menge Nitrosylschwefelsäure, so färbt sie sich sofort roth. Um einer Nitrirung vorzubeugen ist es nothwendig, während des Eintropfens der Nitrose gut zu kühlen. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, der orange-flockig ausfallende Farbstoff einige Male mit Wasser digerirt und schliesslich mit Wasser bis zum Sieden des letzteren erhitzt, wobei er zu einem Harz zusammenschmolz. Eine weitere Reinigung gelingt auf Grund der Ueberführbarkeit in eine fast farblose Schwefligsäureverbindung, aus welcher der Farbstoff beim Erwärmen mit verdünnten Säuren regenerirt wird. Schliesslich wurde er mehrfach aus Aceton umgelöst.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 62.94, H 3.49.
Gef. » 62.26, » 4.22.

Die Formaurindicarbonsäure bildet ein gelb-rothes, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht lösliches Pulver. In kohlensauren Alkalien löst sie sich mit gelblich-rother, in Aetzalkalien mit dunkelrother Farbe. Die Calcium-, Baryum- und Aluminium-Salze sind in Wasser unlöslich.

Einwirkung von Formaldehyd auf Orthokresotinsäure.

Die Methylendikresotinsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von 2 Theilen Orthokresotinsäure mit 1 Theil Formaldehydlösung von 40 pCt. und 8 Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade dargestellt und durch Auskochen mit Wasser gereinigt. Das für die Analyse verwendete Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.55, H 5.06.
Gef. » 64.43, » 5.01.

Die Methylendikresotinsäure ist in Alkohol, Aether und Essigsäure weniger löslich als die Methylendisalicylsäure. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt sie in Prismen und schmilzt unter Aufschäumen bei 276—277°. In dem Geigy'schen Patent No. 49970 wird der Schmelzpunkt zu 290° angegeben. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch N_2O_3 wird gleichfalls ein Farbstoff gebildet, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Bemühungen, die Methylendiresorcylsäure in Formaldehydoxyfluorondicarbonsäure überzuführen, scheiterten an der Tendenz dieser Säuren, Kohlendioxyd abzuspalten. Ueber analoge Versuche mit Methylendigallussäure wird demnächst berichtet werden.

Einwirkung von Acetaldehyd auf β-Resorcylsäure.

Die Vereinigung beider Verbindungen erfolgt nach der Gleichung

$$2\,CH_3.COH + 2\,C_6H_3(OH)\,.\,COOH = C_{18}H_{16}O_8 + 2\,H_2O$$

auch dann, wenn man nur die für die Bildung von Aethylendiresorcylsäure nöthige Aldehydmenge in Anwendung bringt.

10 g Resorcylsäure wurden mit concentrirter Salzsäure überschichtet und mit 1.42 g Acetaldehyd versetzt, gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen war die Reaction beendet indem sich die Resorcylsäurekrystalle in ein amorphes, farbloses Product verwandelt hatten. Dasselbe wurde mit Wasser ausgekocht und in 50-procentiger Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten wurde von einer geringen Menge eines krystallinischen Körpers abfiltrirt und aus dem Filtrat das Condensationsproduct durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, welches sich in Form kleiner, bald erstarrender Tröpfchen ausschied. Der Körper ist ausserordentlich hygroskopisch und wurde erst bei 24-stündigem Erhitzen auf 135° gewichtsconstant.

$C_{18}H_{16}O_8$. Ber. C 60.00. H 4.44.
Gef. » 59.76, » 4.80.

Er ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel in krystallinischer Form erhalten werden. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Gallussäure.

Acetaldehyd wirkt auf Gallussäure ungleich schwieriger und unter anderen Verhältnissen als Formaldehyd ein. 100 g Gallussäure wurden mit concentrirter Schwefelsäure überschichtet und mit 12.9 g Acetaldehyd versetzt. Die Reaction, welche durch öfteres Durchschütteln der Masse unterstützt wurde, geht sehr langsam von statten und giebt sich durch Braunfärbung des Reactionsgemisches kund. Nach 48-stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand wurde sodann zur Entfernung der Gallussäure mit Wasser ausgekocht. Es blieb ein gelb-braunes, in der Kälte erstarrendes Harz ungelöst, welches getrocknet, fein zerrieben und in möglichst wenig heissem, 50-procentigem Alkohol gelöst wurde. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten gut ausgebildete, farblose, prismatische Kryställchen ab, welche von einem gelben Oel umgeben waren. Letzteres wurde durch Waschen mit Alkohol beseitigt und die zurückbleibende Krystallmasse mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung war nach 24-stündigem Erhitzen auf 135° gewichtsconstant.

$C_{18}H_{14}O_9$. Ber. C 57.75, H 3.74.
Gef. » 57.24, » 4.41.

Den allerdings nicht scharf stimmenden, analytischen Werthen nach ist sie aus zwei Molekülen Acetaldehyd und zwei Molekülen Gallussäure durch Austritt dreier Moleküle Wasser entstanden. Sie ist in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Letztere Lösungen färben sich an der Luft gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Nitrosylschwefelsäure violet gefärbt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallussäure.

Die Vereinigung beider Verbindungen gelang in folgender Weise:

20 g Gallussäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren in 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und sodann mit 6.2 g Benzaldehyd versetzt. Nach erfolgter Lösung wurde das Reactionsgemisch im geschlossenen Gefässe einige Tage der Ruhe überlassen und dann im flachen Gefäss an die feuchte Luft gestellt. Allmählich schied sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher aus feinen Nädelchen unveränderter Gallussäure, aus Oeltröpfchen unveränderten Benzaldehyds und aus warzigen Kryställchen des Condensationsproductes bestand. Die Masse wurde in Wasser gegossen, filtrirt und der Rückstand in heisses Wasser eingetragen. Das ungelöst bleibende Harz wurde mit Wasser ausgekocht, fein zerrieben und in 50-procentiger Essigsäure gelöst. Daraus krystallisirte das Condensationsproduct in undurchsichtigen, warzigen Kryställchen. Die mehrmals in dieser Weise gereinigte Substanz wurde bei 135° getrocknet.

$C_{28}H_{16}O_8$. Ber. C 70.00, H 3.33.
Gef. » 69.74, » 3.59.

Somit ist der Körper nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5\,.\,CHO + 2\,C_6H_2(OH)_3\,.\,COOH = C_{28}H_{16}O_8 + 4\,H_2O$$

entstanden.

Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Durch Nitrosylschwefelsäure wird diese Lösung schmutzig rothviolet gefärbt. In kohlensauren Alkalien löst er sich schwierig, leichter in Aetzalkalien und Ammoniak mit vergänglicher rothbrauner Farbe.

23. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

In unserer vorläufigen Mittheilung[1]) haben wir auf die Darstellungsweise des Ammoniumhyperoxydes und auf einige seiner Eigenschaften gedeutet.

In dieser Notiz wollen wir diese Ergebnisse durch neue Thatsachen, wie über die Darstellung des Ammoniumhyperoxydes selbst, so auch über seine Eigenschaften vervollkommnen.

Zur Darstellung des Ammoniumhyperoxydes setzten wir zur ätherischen Lösung des Wasserstoffhyperoxydes nicht allmählich, wie in den früheren Versuchen, sondern auf einmal einen grossen Ueberschuss der ätherischen Lösung von Ammoniak. Indem danach die gebildete Verbindung durch eine Mischung von Calciumchlorid mit Schnee abgekühlt wurde, haben wir eine feste, compacte, krystallinische Masse erhalten. Die ätherische Lösung wurde abgegossen, die Krystalle mit abgekühltem Aether gewaschen und danach auf eine Thonplatte gelegt, welche durch die angegebene Mischung abgekühlt wurde. Nachdem die Krystalle trocken abgepresst waren, haben wir sie analysirt. Bei solcher Zubereitung erhielten wir, wie die analytischen Daten zeigen, immer Ammoniumhyperoxyd in constantem Verhältnisse zwischen dem Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd:

$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$.	Ber.	H_2O_2	56.66,	NH_3	28.33,	H_2O	15.01.
I.	Gef.	»	56.51,	»	27.99,	»	15.50.
II.	»	»	57.43,	»	27.77,	»	14.80.
III.	»	»	56.58,	»	28.83,	»	14.64.

Wie aus den Analysen zu sehen ist, stellen die Krystalle die Verbindung eines Moleküls Ammoniumhyperoxyd mit einem Molekül Wasserstoffhyperoxyd und einem Molekül Krystallwasser dar.

Das Ammoniumhyperoxyd der angegebenen Zusammensetzung ist unbeständig, weshalb die Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften sehr grosse Mühe bereitete. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfliesst das Ammoniumhyperoxyd, wobei es sich zuerst in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd dissociirt; dann beginnt eine energische Sauerstoffentwickelung unter Bildung einer geringen Menge Ammoniumnitrit.

Die wässrige Lösung des Ammoniumhyperoxydes zersetzt sich ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung und unter Bildung von Ammoniumnitrit. Zur Untersuchung der quantitativen Verhältnisse zwischen

[1]) Diese Berichte 30, 3144.

dem gebildeten Ammoniumnitrit und dem entwickelten Sauerstoff haben wir folgenden Versuch gemacht. Wir haben 0.7 g Ammoniak (23.5 pCt.) und 1.4 g Wasserstoffhyperoxyd (2 pCt.) in wässriger Lösung genommen; die Temperatur während des Versuches blieb auf 17° constant.

Entwickelt wurden 447 ccm Sauerstoff; ausserdem bildeten sich 0.018 g $NH_4 . NO_2$.

Die zur Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure verbrauchte Sauerstoffmenge ist gleich 0.018 g, was 13 ccm entspricht; also ist die gesammte Sauerstoffmenge = 447 + 13 = 460 ccm gleich.

Berechnet für 1.4 g H_2O_2: 475 ccm Sauerstoff.

Die Zersetzungsreaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\text{I.}\quad (NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = O_2 + 2H_2O + 2NH_3.$$

$$\text{II.}\quad (NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2 = NH_4.NO_2 + 4H_2O.$$

Im ersten (I.) Falle wirkt das Wasserstoffhyperoxyd auf das Ammoniumhyperoxyd ähnlich, wie auf das Kaliumhyperoxyd, nur mit dem Unterschiede, dass hier die Reaction schneller verläuft. Als Oxydationsproduct des Ammoniaks erscheint nur salpetrige Säure. Die quantitativen und qualitativen Analysen haben ergeben, dass sich dabei keine Salpetersäure bildet.

Ausser den Eigenschaften des Ammoniumhyperoxydes, welche in der vorigen Notiz angegeben wurden, — nämlich, dass es eine alkalische Reaction aufweist, dass bei der Einwirkung von Aetzkali Kaliumhyperoxyd entsteht und sich Ammoniak entwickelt, und dass es in kaltem Aether fast unlöslich ist, — können wir noch einige Eigenschaften angeben. Ammoniumhyperoxyd im festen Zustande zieht Kohlensäure aus der Luft an, ist in Alkohol löslich, und zwar löst es sich darin bei —30° schwerer, als bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Auflösen dissociirt es sich theilweise in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd. In Ligroïn bei —30° ist es fast absolut unlöslich und erhält sich in ihm bei dieser Temperatur lange Zeit ohne merkbare Veränderung.

Das Verhalten des Ammoniumhyperoxydes zu den anderen Hyperoxyden gleicht dem des Wasserstoffsuperoxydes; das Ammoniumhyperoxyd, welches mit Mangansuperoxyd in Berührung kommt, zersetzt sich rasch unter Sauerstoffentwickelung; bei der Einwirkung von Ammoniumhyperoxyd auf Baryumhyperoxyd bemerkt man nur eine schwache Ammoniakentwickelung, was von der Dissociation des Ammoniumhyperoxydes im Wasser abhängt, aber eine deutliche Sauerstoffentwickelung ist nicht zu bemerken.

Ammoniumhyperoxyd löst die Ueberuransäure unter Bildung des Ammoniumsalzes derselben: $(NH_4)_2O_2 . (UO_4)_2$.

Die angegebenen Analysen zeigen, dass das Ammoniumhyperoxyd sich mit einem Molekül Wasser ausscheidet; trotzdem ist es uns einmal

gelungen, Krystalle von Ammoniumhyperoxyd mit weniger, als einem Molekül Wasser zu erhalten:

$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$. Ber. H_2O_2 56.66, NH_3 28.33, H_2O 15.01.
Gef. » 58.46, » 29.11, » 12.44.

In einem anderen Falle, bei länger dauernder Abkühlung, ist es uns gelungen, Krystalle mit einem halben Molekül Wasser zu erhalten, was aus folgender Analyse zu sehen ist:

$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O_2 61.30, NH_3 30.60, H_2O 8.10.
Gef. » 61.76, » 30.00, » 8.24.

Aus dem Angegebenen ist zu sehen, dass als constanteste Form des Ammoniumhyperoxydes erscheint: $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$, wobei der Wassergehalt sich mit den Bedingungen der Krystallisation ändert; wahrscheinlich ist es möglich auch ganz wasserfreies Ammoniumhyperoxyd zu erhalten.

Odessa, Universität.

24. J. Traube: Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation [1])

(Eingegangen am 19. Januar.)

In früheren Arbeiten bin ich auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials[2]) zu dem folgenden Satze gelangt:

Die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser[3]) hervorbringt, ist proportional der Concentration der Lösung, und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13.5 ccm für jede gelöste Gramm Molekel eines Nichtleiters, oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Elektrolyten.

Ich habe bereits früher[4]) bemerkt, dass in diesem Satze die Sätze der osmotischen Theorie im Keime enthalten sein müssen, indem ich mich den Ansichten derer anschloss, welche annahmen, dass der osmotische Druck einem Minderdruck auf Seiten der Lösung entspricht, welcher aus der Anziehung von Lösungsmittel und

[1]) Hr. H. Jahn hat vor Kurzem (diese Berichte 30, 2982) auf eine in Wied. Ann. erschienene Abhandlung in diesen Berichten erwidert. Ich halte es daher für wünschenswerth, zum Verständniss der sich für diese Frage interessirenden Fachgenossen einen kleinen Auszug meiner in Wied. Ann. 62, 401 erschienenen Abhandlung an dieser Stelle zu veröffentlichen.

[2]) J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 373; Ann. d. Chem. 290, 87; diese Berichte 28, 2722, 2728 u. 2925, 29, 1023.

[3]) Der Satz gilt sicherlich auch für andere Lösungsmittel.

[4]) J. Traube, Zeitschr. für anorg. Chem. 8, 330.

Lösung hervorgehe, während bekanntlich van't Hoff den osmotischen Druck als einen Ueberdruck der Theilchen des Gelösten bezeichnet, welcher direct dem Spannkraftsdrucke der Gase zu vergleichen wäre.

Offenbar führt zunächst für wässrige Lösungen die erhebliche Contraction zu der Annahme starker Anziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, und somit auch zu der Annahme von Bindungen und zwar — wechselnden — Bindungen zwischen Wasser und dem gelösten Stoffe.

Da nun die Contraction pro Gramm-Molekel bez. Gramm-Ion eines gelösten Stoffes gleich gross ist, so ergiebt sich somit fast als nothwendige Folgerung der Satz:

Die Zahl a der Wassertheilchen, mit welcher eine in verdünnter Lösung befindliche Molekel unter Contraction eine wechselnde Bindung eingeht, ist für alle nichtleitenden Stoffe[1]) gleich gross; dieselbe wächst für gelöste Elektrolyte proportional der Anzahl der Ionen.

Van't Hoff hat einen Satz abgeleitet, welcher besagt, dass der osmotische Druck einer Lösung gleich ist dem Drucke, den der gelöste Stoff bei derselben Temperatur im Gaszustande ausüben würde.

Dieser überaus wichtige Satz, welcher die Grundlage von van't Hoff's Theorie der Lösung bildet, lässt sich aber auf Grund der oben ausgesprochenen Ideen in folgender Weise ableiten:

Ich habe kürzlich[2]) im Anschluss an van der Waals Arbeiten gezeigt, dass das Gasgesetz von Boyle-Gay-Lussac $PV = RT$ ganz allgemein auch für homogene Flüssigkeiten Gültigkeit hat; nur tritt an Stelle des äusseren Atmosphärendruckes P der aus der Anziehung der Flüssigkeitstheilchen sich ergebende innere Druck K und von dem Gesammtvolumen V ist der Eigenraum der Flüssigkeitstheilchen abzuziehen, d. h. an Stelle des Volumens V der Gase ist das Covolumen $\Phi = V - b$ zu setzen.

Haben wir nun auf das Volumen oder richtiger Covolumen[3]) von 1 L eines Gases unter normalen Bedingungen N Gramm-Molekeln, so ist der Druck bekanntlich = N . 22.3 Atmosphären, und für jede Gramm-Molekel, welche wir entfernen, vermindert sich der Druck um 22.3 Atm.

Haben wir ebenso auf 1 L Covolumen einer Flüssigkeit N Molekeln, so ist auch hier der Druck = N . 22.3 Atm. und auch hier

[1]) Die colloïden Stoffe vergl. weiter unten.

[2]) J. Traube, Wied. Ann. 61, 380.

[3]) Auch für die Gase ist der Satz von Avogadro im strengeren Sinne nicht auf das Molekularvolumen, sondern das molekulare Covolumen zu beziehen.

vermindert sich der Druck für jede Gramm-Molekel, welche entfernt wird, um 22.3 Atm.

Es ist nun bekannt, wie auf Grund der kinetischen Theorie der Druck hergeleitet wird aus den Stössen der Molekeln gegen die Wände des Gefässes.

Denken wir uns nunmehr Wasser und Zuckerlösung durch eine halbdurchlässige Membran getrennt, so werden von beiden Seiten Wassertheilchen in die Capillaren der Membran eindringen, aber die Zahl der auf Seiten der Lösung und von Seiten des Wassers in gleichen Zeiträumen eindringenden Molekeln ist offenbar verschieden gross. Enthält das Wasser auf 1 L Covolumen N Molekeln, und sind auf Seiten der Zuckerlösung auf N Molekeln Wasser n Molekeln gelösten Zuckers vorhanden, so treten diese n Molekeln nach obigem mit a Molekeln Wasser unter Contraction in Bindung, und es verhalten sich somit die Anzahl der Theilchen, welche von Seiten des Wassers und der Lösung in gleichen Zeiten in das Innere der Membrancapillaren entwandt werden, wie $N : N - an$.

Hiernach ergiebt sich auf Seiten der Lösung ein Minderdruck von 22.3 an Atmosphären.

Wird $a = 1$ gesetzt, so ergiebt sich der Satz von van 't Hoff. Jener Minderdruck entspricht dem osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist somit zwar von gleicher Grösse wie der Gasdruck, aber beides sind Druckgrössen, welche nicht einander entsprechen.

Es wird hier eine einzige Hypothese eingeführt:

Es wird nämlich angenommen, dass eine Molekel eines beliebigen Nichtleiters, wie Zucker, Alkohol etc. bei der Lösung in einem beliebigen Lösungsmittel in verdünnter Lösung in einem gegebenen Moment immer nur mit einem Theilchen des Lösungsmittels in Bindung tritt.

Ich gebe zu, dass diese »verblüffend einfache« Hypothese im ersten Augenblick des Nachdenkens uns stutzig machen könnte. Bei genauerer Ueberlegung wird man aber einsehen müssen, dass die Kinetik[1]) geradezu jene Annahme verlangt.

Offenbar ist in einem bestimmten Augenblick 1 Theil sich lösenden Zuckers immer nur 1 Theilchen des Lösungsmittels am nächsten; mit diesem wird es unter Contraction in Bindung treten: im nächsten Augenblick wird sich ihm eine anderes Molekel des

[1]) Ich stelle mich hierbei nicht auf den Standpunkt gewisser »Antikinetiker«, welche ein bekannter englischer Forscher so treffend charakterisirt, wenn er sie vergleicht mit: »Builders who should object to using ladders and scaffolds in erecting a house, because they are not to be permanently part of the house.«

Lösungsmittels mehr nähern, das gelöste Theilchen wird mit diesem in Bindung treten, und sich so von Molekel zu Molekel des Lösungsmittels in der Flüssigkeit fortschlängeln[1]).

Bei binären Salzen wie Chlornatrium etc., ist die Contraction in verdünnter wässriger Lösung die doppelte, folglich — so müssen wir schliessen — tritt hier ein Molekel des Gelösten mit 2 Molekeln des Lösungsmittels in Bindung[2]). Den Grund hiervon können wir vorläufig nicht angeben, aber derselbe steht zweifellos mit dem elektrochemischen Gegensatz der Ionen, beispielsweise des Chlor- und Natrium-Ions im Zusammenhang.

Das Verdienst, mit Hilfe entsprechender Anschauungen die Grösse des osmotischen Druckes zuerst abgeleitet zu haben, gebührt dem berühmten englischen Physiker Poynting[3]).

Immerhin dürfte meine Ableitung von van't Hoff's Gesetz auf Grund des Gesetzes von Boyle einfacher sein, als die Ableitung von Poynting, und ausserdem erlangen die Annahmen von Poynting erst ihre experimentelle Bestätigung durch das von mir aufgestellte Contractionsgesetz.

Die hier dargelegten Anschauungen von Poynting und mir stehen in vieler Hinsicht im besseren Einklang mit der Erfahrung, als die bisherigen Ansichten von der Natur des osmotischen Druckes.

Es sei u. A. auf die folgenden Punkte hingewiesen:

1. Die Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Stoffe werden vielfach andere.

Beispielsweise ist in concentrirten Lösungen von Aethylalkohol in Benzol der osmotische Druck kaum $^1/_6$ vom normalen Werthe. Die bisherige Annahme einer 6-fachen Polymerisation der Alkoholmolekel ist sehr unwahrscheinlich, zumal homogener flüssiger Alkohol bei 15° nur das 1.7 — 1.8-fache Molekulargewicht wie im Gaszustande hat. Nach der hier gegebenen Auffassung ist die Alkoholmolekel in Benzol normal oder nur wenig associirt, aber der Sechsring Benzol ist in concentrirten Lösungen mit 6 Alkoholmolekeln verbunden.

---

[1]) Vergl. den Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme in der nächstfolgenden Erwiderung an Hrn. H. Jahn.

[2]) Sollte nicht hiermit die Thatsache im Zusammenhang stehen, dass anscheinend nur associirende Lösungsmittel ionisirende Kraft besitzen? Fast scheint es, als ob nur eine Doppelmolekel eines Lösungsmittels eine gelöste Molekel ionisiren kann; sind doch nach neueren Forschungen der Associationsfactor des Lösungsmittels und das Ionisationsvermögen desselben proportionale Grössen.

[3]) J. H. Poynting, Phil. Mag. [5], 42, 289, 1896. Ref. Beibl. Wied. Ann. 21, 322; vergl. auch das Ref. Zeitschr. Physik. Chem. 22, 645, 1897.

Aus den Siedepunkten der Amalgame berechnete Ramsay auf Grund der bisher geltenden Anschauungen die Atomgewichte $^1/_2$ Natrium, $^1/_2$ Kalium und $^1/_2$ Baryum.

Nach der hier gegebenen Auffassung verschwinden die Schwierigkeiten sogleich, wenn man annimmt, dass sich je 1 Natrium-, Kalium-, Baryum-Atom mit je 2 Quecksilber-Atomen verbindet.

2. Die Colloïd-Lösungen führen bekanntlich zu einem osmotischen Druck = oder nahezu = 0.

Um dies Verhalten zu deuten, unterschied man Emulsionen von Lösungen, oder berechnete Molekulargewichte bis 49000.

Hier lässt sich eine anschaulichere Deutung geben:

Colloïd-Lösungen sind Lösungen, bei welchen nicht, wie bei krystalloïden Stoffen alternirende Bindungen und Trennungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, oder bei welchen die Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem äusserst locker sind.

3. Nach Menschutkin wird der Verlauf einer Reaction sehr erheblich von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst. Weist man dem Lösungsmittel eine so indifferente Rolle an, wie dies bisher — wider Willen — der Fall sein musste, sofern man die Analogie der Gase und Lösungen nicht auf's Spiel setzen wollte, so ist jener von Menschutkin festgestellte Einfluss schwer verständlich. Sehr leicht verständlich werden aber die hier geltenden Beziehungen zwischen Reactionsgeschwindigkeit, Associations- und Ionisations-Vermögen der Lösungsmittel, sowie Contraction, wenn man sich auf den hier vertretenen Standpunkt stellt; vergl. meine ausführlichere Abhandlung in Wied. Ann. 62, 499 (1897).

4. Der Vorgang der Zuckerinversion und zahlreiche ähnliche Vorgänge erfahren hier eine einfache Deutung, während dies nach den bisherigen Anschauungen schwerlich der Fall ist.

5. Van't Hoff und Arrhenius müssen nach Grammmolekeln in Liter der Lösung rechnen; dagegen führt die Auffassung von Poynting und mir zu Concentrationen im Sinne von Raoult, d. h. nach Grammmolekeln auf ein Liter des Lösungsmittels.

Abegg's [1]) Untersuchungen über die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen führen nun auf das Entschiedenste zu dem Ergebnisse, dass die Concentrationen nach Raoult und somit auch Poynting und mir den Vorzug verdienen; vergl. meine Abhandlung in Wied. Ann. 62, 500 (1897).

6. Die vielumstrittene Hypothese der elektrolytischen Dissociation wird — im Sinne von Arrhenius — überflüssig. Wir kehren zu den alten Anschauungen von Clausius und Williamson zurück. Die zahlreichen Einwände, welche

[1]) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 209, 1894.

gegen diese Hypothese zu erheben sind, vergl. man in meiner ausführlicheren Mittheilung l. c. S. 501 ff. siehe auch daselbst die interessante englische Literatur über diesen Gegenstand.

Nach den von mir vertretenen Anschauungen tritt in verdünnten wässrigen Lösungen 1 Chlornatriummolekel mit 2 Wassermolekeln zusammen, denn die Contraction ist pro Grammmolekel = 2 × 13.5 ccm. In concentrirten Lösungen dagegen sind auch solche Molekeln vorhanden, welche auf 1 Chlornatrium 1 Wassermolekel enthalten. Dementsprechend unterscheiden wir ionisirte und nichtionisirte Molekeln, und berechnen den Ionisationsfactor nach dem Vorgange von Arrhenius, dessen ausserordentlichen Verdiensten — nach dieser Richtung — wir volle Anerkennung zollen.

Was die ionisirten Molekeln betrifft, so ist anzunehmen, dass die gewaltige, sich auf Hunderte von Atmosphären beziffernde Anziehung des Wassers zu den Ionen deren Verband lockert, ohne dass die Annahme einer Trennung absolut erforderlich wäre.

Wenn aber eine auf diese Weise ionisirte Chlornatriummolekel auf ihrem Schlangenwege in der Flüssigkeit eine 2., eine 3. etc. Chlornatriummolekel trifft, oder wenn sich mehrere Molekeln gleichzeitig treffen, so wird, wie dieses von Clausius und Williamson in so überzeugender Weise gezeigt wurde, das Zusammentreffen häufig so erfolgen, dass Dissociationen und Associationen der entgegengesetzt elektrischen Theilchen stattfinden. Die Anzahl der Schwingungen eines in einer Flüssigkeit gelösten Theilchens ist ungefähr = 10^{13} in der Sekunde. Die Zahl der Zusammenstösse einer Chlornatriummolekel mit anderen würde daher selbst in sehr verdünnter Lösung sich nach Tausenden und Millionen in der Sekunde beziffern, sodass die Zahl der Dissociationen und Associationen eine ausserordentlich häufige sein wird. Möglich wäre es auch, dass die Anziehung des Wassers allein genügt, die Ionen zu trennen, dass die Ionen dann ständig wechselnde Hydratbindungen eingingen, und von den eine Kette von Ueberträgern bildenden Wassermolekeln anderen entgegengesetzt elektrischen Theilchen genähert würden, mit denen sie sich verbinden, um sich alsbald wieder zu entfernen. In diesem Falle wäre die Zeit der Trennung der Ionen grösser als die der Vereinigung. Diese letztere Hypothese bildet vielleicht eine Brücke zu derjenigen von Arrhenius, aber sie unterscheidet sich von derselben doch sehr wesentlich durch die wichtige Rolle, welche sie dem die Dissociationen verursachenden Lösungsmittel anweist, und die Annahme, dass nicht nur Dissociationen, sondern die gleiche Anzahl Associationen in der Lösung erfolgen. Ueber meine weiteren Mittheilungen vergl. die ausführlichere Abhandlung in Wied. Ann. 62.

Organ. Laboratorium. Technische Hochschule Berlin.

25. J. Traube: Erwiderung an Hrn. H. Jahn.

(Eingegangen am 19. Januar.)

Hr. Jahn hat vor Kurzem [1]) meine Anschauungen über die Natur des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissociation zu widerlegen versucht.

Unter Hinweis auf die vorliegende Mittheilung ist es mir nicht schwer, die völlige Haltlosigkeit der Einwände des Hrn. Jahn zu beweisen.

Ad S. 2983 — 2984 der Ausführungen des Hrn. Jahn sei bemerkt: Meines Wissens sind der osmotische Druck P, sowie die Druckdifferenz $p^1 - p$ sehr verschiedene Grössen.

Bei der gegebenen Definition von p^1 und p würde $p^1 - p$ nichts anderes sein können, als die Binnendrucksdifferenz, die aber nach Tamman's [2]) Arbeiten pro Gramm-Molekel = 300 Atm. beträgt, während der osmotische Druck = 22.3 Atm. ist.

Ad S. 2987—2990.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass Hr. Poynting mit der Correction seiner Dampfdruckformel durch Hrn. Jahn sehr wenig einverstanden ist.

Der hinzugefügte Coëfficient $\frac{a^1}{a}$ ist = 1. Dass der Energieinhalt einer Molekel des reinen Lösungsmittels gleich ist dem Energieinhalt einer Molekel des Lösungsmittels in der Lösung — sofern diese Molekel nicht mit Molekeln des Gelösten associirt ist —, ergiebt sich u. A. aus den von mir dargelegten Beziehungen des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes [3]).

Ad S. 2990—2991.

Sämmtliche von Hrn. Jahn erhobenen thermodynamischen Einwände sind unzutreffend.

Sowohl aus meiner Abhandlung in Wied. Ann., wie der vorhergehenden Mittheilung, folgt in Bezug auf die thermodynamische Formel:

$$\frac{n_1}{n} = K \frac{p_0 - p}{p_0},$$

dass auch nach meinen Anschauungen für Elektrolyte eine Vergrösserung des Zählers n^1, d. h. der Zahl der gelösten Molekeln stattfindet.

---

[1]) H. Jahn, diese Berichte 30, 2982.
[2]) Tamman, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 145.
[3]) J. Traube, Wied. Ann. 61, 380.

Wäre von mir die Existenz stabiler Hydrate $NaCl, 2H_2O$ behauptet worden, dann hätte Hr. Jahn Recht; aber ich nehme ja ständige Dissociationen an, und bin selbst damit einverstanden, für verdünnte Lösungen die Zeit der Trennung der Ionenhydrate wesentlich grösser anzunehmen, als diejenige der Vereinigung. Wo bleiben da die Hydrate $NaCl + 28H_2O$; $+ 280H_2O$; $+ 2800H_2O$, welche Hr. Jahn mich annehmen lässt?!

Ad S. 2992. Aus demselben Grunde hat Hr. Jahn kein Recht, die Gleichgewichtsformel $NaCl, 2H_2O \rightleftharpoons NaCl, H_2O, + H_2O$ auf meine Theorie anzuwenden.

Ad S. 2992. Den Beweis für die Formel von Rudolphi — van 't Hoff

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^3}{v\left(1-\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^2} = \text{Const.}$$

werde ich dann erbringen, wenn Hr. Jahn mir den Beweis für die Anwendbarkeit der Formel von Ostwald

$$\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)^2}{v\left(1-\frac{\lambda}{\lambda\infty}\right)} = \text{Const.}$$

auf Lösungen starker Elektrolyte erbracht haben wird.

Ad S. 2989. Vielleicht wird es die Herren Fachgenossen interessiren, den folgenden Beweis für die Richtigkeit der Annahmen von Poynting und mir zu hören.

Van der Waals gelangt in seinem berühmten Werke über die Continuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes (Leipzig 1881, auf S. 106 ff.), zu sehr einfachen Beziehungen zwischen dem Radius der Wirkungssphäre [1]) und dem Durchmesser der Molekeln. Van der Waals folgert daselbst, »dass der Attractionsradius dem Abstande der Centra der Moleküle beim Stoss gleichzusetzen ist« und »dass die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht«. Ich glaube, dass hiermit die Annahme labiler Monohydrate pro Ion oder Molekel im besten Ein-

[1]) Nach van der Waals ist der Radius der Wirkungssphäre nicht sehr verschieden von dem Quotienten K/H, wo K der innere Druck, H die Capillaritätsconstante bedeutet. Dieser Quotient K/H wird verglichen mit dem auf anderen Wegen berechneten Molekulardurchmesser. Beide Grössen sind nur wenig verschieden; beisp. ist K/H für Alkohol und Aether = 0.00000025 bezw. 0.00000029 mm, der Abstand der Molekülcentra beim Stoss = 0.00000027 und 0.00000040 mm.

klang steht, denn im Allgemeinen werden nur je 2 Theilchen gleichzeitig gegen einander stossen.

Wenn Hr. Jahn seine Erörterungen auf das persönliche[1]) Gebiet ausdehnt, bedauere ich, ihm bei dieser Grenzüberschreitung nicht folgen zu können.

Organ. Laboratorium. Technische Hochschule Berlin.

26. Wilhelm Traube und E. Hoffa: Ueber die Hydrazinoessigsäure. II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Traube.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde[2]), haben wir die Isonitraminessigsäure, $HO_2N_2.CH_2.COOH$, vermittelst Natriumamalgam in Hydrazinoessigsäure, $H_2N.NH.CH_2.COOH$, übergeführt.

Wir beschrieben damals das in zwei Modificationen auftretende Condensationsproduct dieser Säure mit Salicylaldehyd, welches zur Abscheidung derselben aus wässriger Lösung diente, sowie ihr Jodhydrat.

Wir haben nunmehr auch die Hydrazinoessigsäure, das Amidoglycocoll, selbst in freiem Zustande, als eine gut krystallisirende, jedoch ziemlich leicht veränderliche Substanz erhalten. Durch Behandeln mit Salzsäuregas und Alkohol gewinnt man aus ihr das sehr beständige, schön krystallisirende Chlorhydrat des Aethylesters. Der aus diesem durch Alkalien abgeschiedene freie Hydrazinoessigester ist ein schwer flüchtiges, alkalisch reagirendes Liquidum, das durch Benzoylchlorid in eine Dibenzoylverbindung übergeführt wird.

Das Chlorhydrat des Esters diente als Ausgangsmaterial für die nachstehend beschriebenen Versuche zur Darstellung von Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten der Hydrazinoessigsäure.

Die Einwirkung der Cyansäure auf den Ester führt zur gleichzeitigen Entstehung dreier verschiedener Derivate. Zwei von diesen sind isomer, beide durch directe Vereinigung eines Moleküls Cyansäure mit einem Molekül des Esters entstanden.

Diese beiden Isomeren unterscheiden sich, ausser durch Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w., in charakteristischer Weise von einander durch ihr Verhalten gegenüber dem Benzaldehyd und der Fehlingschen Lösung.

[1]) Vgl. H. Jahn, S. 2983, Zeile 11 und S. 2993, Zeile 15.

[2]) Diese Berichte 29, 2729.

Die eine Verbindung reducirt letztere erst beim Kochen, während sie andererseits mit Benzaldehyd sich glatt schon in der Kälte unter Wasseraustritt vereinigt. Die isomere Verbindung dagegen reagirt nicht mit Benzaldehyd und reducirt Fehling'sche Lösung bereits bei ganz gelindem Erwärmen.

Es ist hieraus zu schliessen, dass zur Entstehung des letzteren Körpers die Cyansäure mit der Amidogruppe des Hydrazinoessigesters reagirt, während die isomere Verbindung durch Anlagerung der Cyansäure an die Imidogruppe des Hydrazins gebildet wird. Die Verbindungen sind hiernach als Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester resp. Amidohydantoïnsäureester aufzufassen:

$$NH_2 . CO . NH . NH . CH_2 . COOC_2H_5; \quad NH_2 . CO . \underset{\underset{NH_2}{|}}{N} . CH_2 . COOC_2H_5.$$

Letzterer ist durch seine Amidogruppe zur glatten Reaction mit Benzaldehyd befähigt, während er gleich anderen unsymmetrisch zweifach substituirten Hydrazinen alkalische Kupferlösung erst in der Hitze reducirt.

Sein Isomeres dagegen besitzt als Hydrazoverbindung ein kräftigeres Reductionsvermögen, vermag aber nicht mit Aldehyden sich glatt zu condensiren.

Die dritte bei der Einwirkung der Cyansäure auf Hydrazinoessigester gebildete Verbindung enthält die Elemente eines Moleküls Alkohol weniger, als die erwähnten beiden Isomeren, sie ist ein inneres Anhydrid eines derselben. Wie aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Benzaldehyd hervorgeht, gehört sie zu derselben Verbindungsreihe wie der Amidohydantoïnsäureester. Sie ist als Amidohydantoïn der Formel $\begin{array}{l} CH_2 . N . NH_2 \\ | \quad\quad >CO \\ CO . NH \end{array}$ anzusehen.

Bei der Einwirkung von Senfölen auf die Hydrazinoessigsäure verfuhren wir nach der von Marckwald[1]) für die Darstellung der Thiohydantoïne aus Glycocoll angegebenen Methode.

Die Senföle wurden, in Alkohol gelöst, zu einer wässrigen Auflösung von hydrazinoessigsaurem Kali (dargestellt durch Zersetzen des salzsauren Esters mit zwei Molekülen Kalihydrat) gefügt. Es entstehen Kaliumsalze, aus denen durch Mineralsäuren die Amidothiohydantoïnsäuren in Freiheit gesetzt werden.

Durch Erhitzen mit Wasser werden diese in ihre Anhydride, die Amidothiohydantoïne der Formel $\begin{array}{l} CH_2 . N . NH_2 \\ | \quad\quad >CS \\ CO . NR \end{array}$ übergeführt.

[1]) Diese Berichte 24, 3278.

Wir haben ferner die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Hydrazinoessigester untersucht, in der Erwartung, zu einem Derivate des Stickstoffwasserstoffs zu gelangen. Unter den zunächst gewählten Versuchsbedingungen — Behandeln des salzsauren Esters mit Natriumnitrit in wässriger Lösung und Ansäuern mit Mineralsäuren — verlief jedoch die Reaction in anderer Richtung. Es resultirte beim Ausäthern ein gelbes Oel, das durch Ueberführung in Dijodacetamid und gelbes diazoessigsaures Natron als Diazoessigester charakterisirt war.

Die Entstehung desselben aus dem Hydrazinoessigester ist wohl auf eine durch die salpetrige Säure veranlasste Oxydation zurückzuführen.

Hydrazinoessigsäure, Amidoglycocoll, $NH_2.NH.CH_2.COOH$.

Durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Wasserdampf und Eindampfen der Lösung konnte die Hydrazinoessigsäure nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Man gelangt zum Ziel, wenn man die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung in wenig Wasser suspendirt, mit 1 Mol. Schwefelsäure versetzt und so lange Wasserdampf durchleitet, bis kein Salicylaldehyd mehr entweicht. Die Lösung wird durch Barythydrat von Schwefelsäure befreit, und das überschüssige Barythydrat in der Siedehitze durch Ammoniumcarbonat gefällt. Beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum hinterbleibt die ziemlich unreine Säure als dicker Syrup, der durch Anreiben mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit, durch Eintragen eines Kryställchens der krystallisirten Säure sofort zu einer harten, weissen Krystallmasse erstarrt. Durch Eintropfen der wässrigen Lösung in absoluten Alkohol und mehrfache Wiederholung dieser Operation kann die Hydrazinoessigsäure, in Nädelchen krystallisirt, rein erhalten werden. Sie schmilzt bei 152° unter Zersetzung.

$C_2H_6N_2O_2$. Ber. C 26.66, H 5.66, N 31.11.
Gef. » 26.43, » 5.06, » 30.96.

In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol, Aether, Benzol unlöslich. Die nicht zu verdünnte wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Salze der Hydrazinoessigsäure mit Basen konnten so wenig wie von andern Hydrazinosäuren erhalten werden. Kupferacetat giebt im ersten Augenblick einen bläulichen Niederschlag, der sich aber sofort zersetzt.

Dagegen bildet die Hydrazinoessigsäure mit Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze. Beim Zersetzen von Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit 1 Mol. Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen der von Salicylaldehyd freien Lösung im Vacuum hinterbleibt das Chlorhydrat als ein in absolutem Alkohol unlöslicher dicker Syrup,

der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verwendet man statt Chlorwasserstoff Jodwasserstoff, so erhält man nach dem Eindampfen der Lösung prismatische Krystalle des schon von uns beschriebenen Jodhydrats.

Hydrazinoessigsäureäthylester, $NH_2.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Esterificirung wurde die Hydrazinosäure in absolutem Alkohol suspendirt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es trat zuerst unter Erwärmung Lösung ein. Beim Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem aus feinen Blättchen bestehenden Krystallbrei von salzsaurem Hydrazinoessigester. Derselbe wird so gut wie möglich abgesaugt, auf Thon gestrichen und in einem mit Natronkalk beschickten Exsiccator von Salzsäure befreit. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt bildet der Körper starkglänzende Blättchen, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man hexagonale Tafeln. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 153°. In Wasser ist das Chlorhydrat des Hydrazinoessigsäureesters sehr leicht löslich und zwar unter beträchtlicher Abkühlung.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Körpers empfiehlt es sich, den durch Zersetzen der Oxybenzalhydrazinoessigsäure mit Salzsäure und Wasserdampf und Eindampfen im Vacuum erhaltenen Syrup direct zu verarbeiten. Derselbe wird mit absolutem Alkohol übergossen (bei Verarbeitung von 10 g Oxybenzalhydrazinoessigsäure ca. 150 ccm Alkohol) und wie oben weiter behandelt. — Die Ausbeute an salzsaurem Hydrazinoessigester war beim Arbeiten mit kleinen Mengen Oxybenzalhydrazinoessigsäure fast quantitativ.

Das direct aus Alkohol auskrystallisirende Product war für die meisten Reactionen, auch wenn das Ausgangsmaterial nicht umkrystallisirt war, von genügender Reinheit.

$C_4H_{10}N_2O_2.HCl$. Ber. C 31.07, H 7.12, N 18.12, Cl 22.98
Gef. » 31.55, » 7.45, » 28.28, » 23.12.

Der freie Ester scheidet sich in gelben Tröpfchen ab, wenn man die möglichst concentrirte Lösung seines salzsauren Salzes mit einer höchst concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser versetzt. Da er in Wasser etwas löslich ist, geht er beim Ausschütteln mit Aether nur unvollständig in diesen über. Beim Verdampfen der durch Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung bleibt der Ester als schwerflüchtiges Oel zurück, dessen Dämpfe Lakmus bläuen und mit Salzsäure und Essigsäure weisse Nebel geben. Aus der ätherischen Lösung wurde das salzsaure Salz des Esters durch Salzsäure als äusserst voluminöser Niederschlag gefällt.

Fehling'sche Lösung wird durch den Ester schon in der Kälte reducirt.

Dibenzoylhydrazinoessigsäureäthylester, $(C_6H_5CO)_2N.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Darstellung des Körpers löst man 2 g salzsauren Hydrazinoessigsäureester in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit 1 g (circa 1 Mol.) Benzoylchlorid und giebt auf einmal eine Lösung von 3 Mol. Kalihydrat zu, worauf man einige Minuten kräftig durchschüttelt. Es scheidet sich gleich nach dem Zusetzen des Kalihydrats ein farbloser, anfangs weicher, bald erhärtender Niederschlag ab.

Dieser wurde zur Entfernung etwa anhaftender Benzoësäure längere Zeit mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Berührung gelassen. Nach hierauf folgendem, zweimaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem, absolutem Alkohol zeigte die neue Verbindung den constanten Schmp. 113°.

$C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 66.07, » 5.95, » 8.49.

In Alkohol ist der Dibenzoylhydrazinoessigester ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in Nadeln. Beim Kochen in Wasser erweicht er etwas, ohne in Lösung zu gehen. In Aether und Benzol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich.

Gegen Fehling'sche Lösung ist der Körper völlig indifferent.

Beim Erwärmen mit Alkalien löst sich der Ester unter Verseifung zu Salzen der Dibenzoylhydrazinoessigsäure. Säuren fällen aus dieser Lösung die freie Säure als nicht krystallisirende Masse.

Carbonamidohydrazoessigsäureäthylester, $NH_2.CO.NH.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Beim Vermischen der wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydrazinoessigsäureäthylester und Kaliumcyanat tritt Erwärmung ein. Zur Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen wurde stets mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Kaliumcyanat gearbeitet, etwa 3 g Kaliumcyanat auf 2 g des salzsauren Esters. Die Lösung wurde nach mehrstündigem Stehen bei mässiger Wärme im Vacuum völlig zur Trockne eingedampft und der Rückstand solange mit Alkohol ausgekocht, als die Auszüge noch Fehling'sche Lösung reducirten. Die vereinigten Lösungen wurden hierauf auf dem Wasserbade, besser im Vacuum, eingedampft. Der anfangs schleimige Rückstand erstarrte bald zu einer harten Masse.

Diese wurde nun solange mit grösseren Mengen Benzol ausgekocht, als sich beim Erkalten noch Krystalle ausschieden. Dieselben bestanden aus feinen Nädelchen vom Schmp. 122° und stellten den Carbonamidohydrazoessigester dar.

In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich. Beim Verdampfen des Wassers zersetzt sich der Ester nicht; er krystallisirt

daraus als strahlige Masse mit unverändertem Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon bei schwachem Erwärmen.

$C_5H_{11}N_3O_3$. Ber. C 37.27, H 6.88, N 26.09.
Gef. » 37.25, » 6.83, » 25.85.

Durch Behandeln mit Benzaldehyd konnte keine Benzalverbindung erhalten werden.

Amidohydantoïnsäureäthylester,

$$NH_2.CO.\underset{\underset{NH_2}{|}}{N}.CH_2.COOC_2H_5.$$

Beim Verdunsten der oben erwähnten, durch Abkühlen vom eben beschriebenen Körper befreiten Benzolauszüge schied sich ein anderer, in schönen Prismen krystallisirender Körper aus, der durch Umkrystallisiren aus wenig warmem Benzol gereinigt wurde und dann bei 70—74° schmolz.

Die Analyse gab bis auf etwas zu hohe Werthe für Kohlenstoff auf obige Formel stimmende Zahlen.

$C_5H_{11}N_3O_3$. Ber. C 37.27, H 6.88, N 26.09.
Gef. » 37.85, 38.04, » 6.89, 7.05, » 26.18.

In Wasser ist der Körper wie sein Isomeres sehr leicht löslich, er unterscheidet sich von diesem durch seine viel grössere Löslichkeit in Benzol, ebenso wie durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, die er erst bei längerem Kochen reducirt.

Die Entstehung einer Benzalverbindung beim Schütteln der schwach angesäuerten, wässrigen Lösung des Körpers mit Benzaldehyd war ausschlaggebend für die Formulirung der beiden Isomeren.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Benzalverbindung in Nädelchen vom Schmp. 150°.

$C_{12}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 16.86.
Gef. » 17.05.

Amidohydantoïn,

$$\begin{array}{l} CH_2.N.NH_2 \\ | \quad\quad >CO. \\ CO-NH \end{array}$$

Wurde das durch siedendes Benzol von den oben beschriebenen Estern befreite, durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinoessigester entstandene Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, so konnte aus dieser Lösung durch Benzaldehyd ein Körper gefällt werden, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 244° schmolz.

Auf diese Weise konnten jedoch nur sehr geringe Mengen gewonnen werden.

Grössere Quantitäten erhält man, wenn man den Eindampfungsrückstand von salzsaurem Hydrazinoessigester mit einem Ueberschuss

von Kaliumcyanat zur Verseifung der dabei vorwiegend gebildeten Ester ca. ½ Std. mit verdünnter Schwefelsäure kocht, auf dem Wasserbade eindampft und die Lösung des Rückstandes mit Benzaldehyd schüttelt. Der dabei sofort entstehende Niederschlag ist so voluminös, dass die nicht allzu verdünnte Lösung nach Zusatz von 3—4 Tropfen Benzaldehyd zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wird abgesaugt und das Filtrat so lange mit Benzaldehyd behandelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Ausbeute aus 2 g Hydrazinoessigesterchlorhydrat betrug ca. 2 g der Benzalverbindung. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper beim Erkalten wieder vollständig in Nadeln aus, doch scheint hierbei eine geringe Zersetzung stattzufinden.

Zur Analyse wurde das Benzalamidohydantoïn aus heissem absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt.

$C_{10}H_9N_3O_2$. Ber. N 20.69. Gef. N 20.71.

Die Benzalverbindung ist ziemlich schwer wieder in ihre Componenten zu spalten. Wurde 1 Mol. derselben mit 1 Mol. Salzsäure versetzt und Wasserdampf durchgeleitet, so verschwand der Geruch nach Benzaldehyd erst nach einer Stunde. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung auf ein sehr geringes Volumen und Zusatz von concentrirter Salzsäure schieden sich beim Reiben glänzende harte Kryställchen ab, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind und durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden. Der Körper, das Chlorhydrat des Amidohydantoïns, schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Er reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen.

$C_3H_5N_3O_2 . HCl$. Ber. C 23.77, H 3.96, N 27.78.
Gef. » 23.62, » 4.12, » 27.77.

Phenylthioamidohydantoïnsäure,

$$H_5C_6 . NH . CS . \underset{\underset{NH_2}{|}}{N} . CH_2 . COOH.$$

Zu der wässrigen Lösung von 1 Mol. Hydrazinoessigsäure und 1 Mol. Kalihydrat oder von 1 Mol. salzsaurem Hydrazinoessigester und 2 Mol. Kalihydrat (in letzterem Fall nach kurzem Erhitzen, um den Ester zu verseifen) giebt man eine Lösung von 1 Mol. Phenylsenföl in wenig absolutem Alkohol. Es tritt beim Mischen deutliche Erwärmung ein; man unterstützt die Reaction durch zehn Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad und giebt schliesslich absoluten Alkohol zu. Wenn die angewandten Lösungen genügend concentrirt waren, so krystallisirt, namentlich bei starker Abkühlung ein Kaliumsalz vom Schmp. 190° aus.

In Wasser ist es äusserst leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird durch Salzsäure die Phenylthioamidohydantoïnsäure ge-

fällt. Da dieselbe in Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, arbeitet man vortheilhaft in concentrirter Lösung. Durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure erhält man ein völlig geruchloses Präparat. — Die reine Säure erstarrt beim Fällen aus alkalischer Lösung fast augenblicklich zu nadelförmigen Krystallen, die, wenn die Lösung verdünnt war, beträchtliche Länge besitzen, während sie in unreinem Zustand etwas länger ölförmig bleibt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 135°.

$C_9H_{11}N_3O_2S$. Ber. C 48.06, H 4.88, N 18.66, S 14.22.
Gef. » 48.48, » 5.45, » 18.63, » 14.07.

Mit Benzaldehyd vereinigt sich die Säure zu einem bei 245° schmelzenden, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen, in Aceton leicht sich lösenden Condensationsproduct.

Phenylthioamidohydantoïn, $\begin{matrix} CH_2 . N . NH_2 \\ | \quad >CS \\ CO . N . C_6H_5 \end{matrix}$.

Zur Ueberführung der Phenylthioamidohydantoïnsäure in das Phenylthioamidohydantoïn erhitzt man sie mit Wasser auf 103°.

Man erhält das Thiohydantoïn in nicht ganz farblosen Krystallen vom Schmp. 165°.

$C_9H_9N_3SO$. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.
Gef. » 52.35, » 4.49, » 20.18.

Das in analoger Weise aus Methylsenföl und Hydrazinoessigsäure gewonnene Methylthioamidohydantoïn schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 120°.

27. Franz Kunckell und Friedrich Johannssen: Ueber einige Monohalogen- und Dihalogen-Ketone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Im vergangenen Jahre[1]) haben wir an dieser Stelle über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether kurz berichtet. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und sind zu Substanzen gelangt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

p-Chloracetylphenol (*p*-Oxychloracetophenon),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO . CH_2Cl \end{matrix}.$$

Wie damals gezeigt, lässt sich dieses Keton nicht durch Einwirken von Chloracetylchlorid auf Phenol in Schwefelkohlenstoff ver-

[1]) Diese Berichte 30, 1716.

mittels Aluminiumchlorid darstellen, denn hier bildet sich bei heftiger Reaction das Chlormethylketon des Chloressigsäurephenylesters.

Durch Verseifen dieses Esters haben wir noch kein einheitliches Product erhalten. Jedenfalls wird man hierbei nur eine halogenfreie Verbindung, das *p*-Oxybenzoylcarbinol, erhalten können, weil das Chloratom sehr locker gebunden ist. Sehr leicht gelangten wir zu obiger Verbindung bei der Einwirkung von 30 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 10 g Anisol und 12 g Chloracetylchlorid unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die durch Zersetzen mit Wasser erhaltene dunkelrothe Masse wurde auf Thonplatten getrocknet und aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser in Form röthlichweisser Blättchen ausgeschieden. Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol und verdünnter Natronlauge.

Ber. Cl 20.82, C 56.30, H 4.10.
Gef. » 21.07, » 56.04, » 4.11.

Das Chloracetylphenol schmilzt bei 148° und färbt sich bei längerem Aufbewahren gelb.

p-Oxymethylphenacyl-*p*-phenetidin,

$$\underset{1}{CH_3O}.C_6H_4.\underset{4}{CO}.CH_2.\underset{1}{NH}.C_6H_4.\underset{4}{OC_2H_5}.$$

Mischt man 1 Mol. Chlormethylanisylketon mit 2 Mol. Phenetidin und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt die ganze Masse. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren der bröckligen Masse aus Alkohol erhält man die Verbindung in hellgelben Blättchen vom Schmp. 124°, die sich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen.

Ber. N 4.90. Gef. N 5.25.

Löst man vorgenannte Substanz in viel Aether und fügt wenig concentrirte Salpetersäure zu, so scheidet sich nach kurzer Zeit das

p-Oxymethylphenacyl-Nitrophenetidin,

$$\underset{1}{CH_3O}.C_6H_4.\underset{4}{CO}.CH_2.\underset{1}{NH}.C_6H_3(\underset{2}{NO_2}).\underset{4}{OC_2H_5},$$

aus. Es schmilzt bei 171°, löst sich leicht in Chloroform und Alkohol. Die Krystalle sind intensiv roth gefärbte Blättchen.

Ber. N 8.49. Gef. N 8.52.

In ähnlicher Weise, wie früher beim Chloracetylanisol beschrieben, haben wir aus dem *p*-Chloranisol und *p*-Bromanisol die entsprechenden Chlormethylketone hergestellt.

Das Chlormethyl-*p*-Chloranisylketon schmilzt bei 71°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Sein Dampf reizt heftig zu Thränen.

Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.47.

Chlormethyl-*p*-Bromanisylketon

bildet weisse Nadeln, die bei 94° schmelzen und leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind.

Ber. Cl+Br 43.83. Gef. Cl+Br 43.36.

Eine der vorgenannten ähnliche Verbindung, den

Chloracetyl-*p*-Bromäthylenphenoläther,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.CH_2.CH_2Br \\ CO.CH_2Cl \end{matrix},$$

erhält man leicht aus 5 g Bromäthylenphenoläther, 4 g Chloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 8 g Aluminiumchlorid in genügender Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultiren kleine, harte, gelblichweisse Krystalle, die schwer löslich sind in Alkohol und Aether, leicht aber in Aceton. Schmp. 104°.

Ber. Cl+Br 41.62. Gef. Cl+Br 41.72.

Den Di-Chloracetyl-Diphenoläthylenäther,

$$ClCH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.CH_2.O.C_6H_4.CO.CH_2Cl,$$

gewinnt man bei Verwendung von Diphenoläthylenäther zu obiger Reaction. Aus Alkohol scheidet sich dieses Keton in weissen Flocken aus, die bei 160—165° schmelzen; leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.54.

Im Anschluss an die vorgenannten Verbindungen haben wir einige Dihalogenketone mit Hilfe von Dichloracetylchlorid dargestellt.

Bei der Reaction von 5 g Phenol, 8 g Dichloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid erhielten wir den

Dichloressigsäurephenylester, $CHCl_2.COO.C_6H_5$,

in weissen Krystallblättchen, die bei 33° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Versuche, um in diesen Ester noch einen Dichloracetylrest einzuführen, scheiterten, trotzdem die doppelten Mengen von Dichloracetylchlorid und Aluminiumchlorid angewendet wurden. Ebenso liess sich kein Chloracetylrest einführen.

Ber. Cl 34.63. Gef. Cl 34.07.

Auch Anisol reagirt leicht mit Dichloracetylchlorid. Hier bildet sich auch nur das

***p*-Dichloracetyl-Anisol,** $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ CO.CHCl_2 \end{matrix}$,

und kein Di-Dichloracetyl-Anisol. Das *p*-Dichloracetyl-Anisol löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt hieraus in farblosen Nadeln, die bei 75—76° schmelzen.

Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 32.28.

Dichloracetyl-Phenetol, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{CO.CHCl_2}$,

schmilzt bei 73°, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt in röthlich gefärbten Blättchen.

Ber. Cl 30.47. Gef. 30.44.

Noch leichter reagiren die α-Naphtoläther mit Dichloracetylchlorid, wogegen die β-Naphtoläther bis jetzt keine Producte lieferten.

Dichloracetyl-α-Naphtolmethyläther, $C_{10}H_6<^{OCH_3}_{CO.CHCl_2}$,

krystallisirt in langen weissen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform und schmilzt bei 100°.

Ber. Cl 25.26. Gef. Cl 25.50.

Der Dichloracetyl-α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_6<^{OC_2H_5}_{CO.CHCl_2}$,

bildet weisse derbe Nadeln, schmilzt bei 110° und löst sich leicht in Alkohol und Chloroform.

Ber. Cl 25.09. Gef. Cl 25.21.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

28. Franz Kunckell und Wilhelm Scheven: Ueber einige bromirte Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Schon früher hat der Eine von uns über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenol und dessen Aether berichtet [1]). Wir haben die Untersuchungen mit Bromacetylbromid fortgesetzt und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Bromessigsäurephenylester.

Bei der Einwirkung von 5 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 5 g Phenol, 10 g Bromacetylbromid in Schwefelkohlenstoff schied sich, nach dem Aufhören der Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere, rothbraune, zähflüssige Schicht schied, mit Wasser zersetzt, ein gelbliches Oel ab, das bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach tagelangem Stehen, nicht fest wurde. In eine Kältemischung gebracht, erstarrte es jedoch zu einem wachsartigen Kuchen. Das noch anhaftende Phenol wurde hierauf

[1]) Diese Berichte 30, 1714.

mit ganz verdünnter Natronlauge entfernt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel, mit wenig Alkohol verdünnt, in eine Kältemischung gebracht. Es krystallisirten weisse, glänzende Blättchen aus, die, auf abgekühlten Thonplatten getrocknet, den Schmp. 32° zeigten.

Ber. Br 37.21. Gef. Br 37.53.

Verwendet man bei obiger Reaction die doppelte Menge Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid, so konnte bis jetzt kein dem *p*-Chlormethylketon des Chloressigsäurephenylesters analoges Product erhalten werden. Die Reaction verläuft stürmisch. Die Masse färbt sich dunkelbraun, und es resultirt ein rothes Oel, aus dem bisher noch keine reine Verbindung erhalten werden konnte. Mehrere diesbezügliche Versuche schlugen fehl.

p-Brommethylanisylketon, $C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2Br$ (1 . 4), erhält man leicht und in guter Ausbeute, wenn man auf eine Lösung von 5 g Anisol und 10 g Bromacetylbromid in circa 45 g Schwefelkohlenstoff 5 g Aluminiumchlorid einwirken lässt.

Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 73°.

Ber. Br 35.37, C 47.16, H 3.91.
Gef. » 35.08, » 47.32, » 4.15.

Das Dibrommethylanisyldiketon (Di-Bromacetyl-Anisol),

$$C_6H_3(OCH_3).(CO.CH_2Br)_2,$$

bildet sich nach obiger Reaction bei Anwendung der doppelten Menge Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid mit guter Ausbeute. Da sich neben diesem Körper wenig der vorher beschriebenen Verbindung bildet, muss man fractionirt aus warmem Alkohol umkrystallisiren. Die zuerst sich ausscheidenden, gelblich-weissen, festen Krystallnadeln schmolzen bei 79—80° und stellen das reine Product dar. Bei längerem Aufbewahren färben sich die Krystalle dunkler und es bilden sich schwarze Punkte in denselben.

Ber. Br. 45.71, C 37.71, H 2.85.
Gef. » 46.04, » 37.34, » 3.02.

p-Brommethylphenetylketon, $C_6H_4(OC_2H_5).CO.CH_2Br$ (1 . 4).

Auf analoge Weise wie das Anisolproduct gelangt man zu dieser Substanz. Aus Alkohol erhält man sie in Form weisser nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 59—60°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

Die Ausbeute ist geringer, als beim Anisol.

Ber. Br 32.92, C 49.38, H 4.52.
Gef. » 33.05, » 49.41, » 5.15.

Lässt man die doppelte Menge von Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich das dem Anisolproduct entsprechende

Dibrommethylphenetyldiketon (Di-Bromacetyl-Phenetol), $C_6H_3(OC_2H_5).(CO.CH_2Br)_2$.

Auch hier verläuft die Reaction nicht vollkommen, sondern es bildet sich stets nebenbei etwas der vorgenannten Verbindung, die man ihrer leichteren Löslichkeit in Alkohol wegen gut trennen kann. Das Dibrommethylphenetyldiketon bildet lange, schwach röthlich gefärbte, harte Nadeln, schmilzt bei 77° und löst sich leicht in Chloroform und Aether, schwerer in Alkohol. Es tritt bei längerem Aufbewahren ebenfalls Zersetzung ein, die sich durch Missfärbung der Krystalle zu erkennen giebt.

Ber. Br 43.95. Gef. Br 44.55.

Bromacetyl-α-Naphtolmethyläther, $C_{10}H_6(OCH_3).CO.CH_2Br$, dargestellt durch Einwirkung von 4 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 5 g α-Naphtolmethyläther und 7.5 g Bromacetylbromid in circa 25 g Schwefelkohlenstoff. Bei der Zersetzung mit Wasser schieden sich sofort in reichlicher Menge gelbe Flocken aus. Beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol resultirten grünliche Nadeln, die bei 70° schmolzen.

Ber. Br 28.77. Gef. Br 28.81.

Auf gleiche Weise wurde durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf α-Naphtoläthyläther und Bromacetylbromid der

Bromacetyl-α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_6(OC_2H_5).CO.CH_2Br$, in reichlicher Menge erhalten. Er stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelblichweisse Nadeln dar vom Schmp. 119°.

Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.46.

Im Anschluss hieran sind Untersuchungen über die Einwirkung von Phenylchloressigsäurechlorid auf Phenole, deren Aether und Kohlenwasserstoffe angestellt worden, über die wir später Bericht erstatten werden.

29. M. Rogow: Ueber einige Condensationsproducte des Piperonals, Vanillins und Protocatechualdehyds.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Piperonal und *p*-Aminophenol.

Aequimolekulare Mengen von Piperonal, *p*-Aminophenol und 10-procentiger Essigsäure werden durchgeschüttelt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Am nächsten Tag wird abgesogen und zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet ein graues krystallinisches Pulver und schmilzt nach dem Trocknen im Vacuum bei 208—209°.

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.45, » 4.74, » 5.98.

Das Condensationsproduct, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.OH$, ist leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Aether und Ligroïn; aus heissem Benzol und auch aus heissem Chloroform wird es beim Erkalten krystallinisch und fast farblos abgeschieden.

Piperonal und *p*-Anisidin.

Das Condensationsproduct, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4.OCH_3$, wurde aus Piperonal und *p*-Anisidin, wie das vorige Präparat, dargestellt. Beim Umkrystallisiren soll nur kurze Zeit, ungefähr 2 Minuten, mit Alkohol erhitzt werden, da im entgegengesetzten Fall der Körper durch Alkohol Zersetzung erleidet. Nach dem Trocknen im Vacuum schmolz der Körper bei 121°.

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49.
Gef. » 70.63, » 5.34, » 5.42.

Der Körper bildet farblose Nadeln, ist leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, ziemlich löslich in Benzol und Aether, aus heissem Ligroïn krystallisirt er beim Erkalten schön aus.

Vanillin und *p*-Aminophenol.

Aequimolekulare Mengen von Vanillin und *p*-Aminophenol wurden in einem Mörser innig verrieben und mit einer äquimolekularen Menge 10-procentiger Essigsäure versetzt. Am nächsten Tag wurde abgesogen, 2 Minuten lang mit Alkohol gekocht und dann mit Wasser ausgespritzt. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vacuum schmolz der Körper bei 203° und stellte ein erdig-braunes krystallinisches Pulver dar, das bei feinem Zerreiben (Zerdrücken auf einem Thonteller) einen gelb-grünen Stich annahm.

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. C 69.14, H 5.35, N 5.76.
Gef. » 68.80, » 5.50, » 5.71.

Der Körper, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH:N.C_6H_4.OH$, ist leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in Chloroform und Aether, fast

unlöslich in Ligroïn; aus heissem Benzol kann er durch Erkalten umkrystallisirt werden.

Vanillin und *p*-Anisidin.

Der Körper, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH:N.C_6H_4.OCH_3$, wurde aus Vanillin und *p*-Anisidin nach derselben Vorschrift, wie das vorige Präparat, erhalten. Beim Verreiben von Vanillin und *p*-Anisidin im Mörser merkt man, wie das Gemisch der farblosen Körper eine goldgelbe Farbe annimmt, ein Zeichen, dass die Reaction schon zwischen den festen Körpern stattfindet. Der Farbenumschlag vollzieht sich dabei so leicht und so auffallend, dass die Reaction wohl zu einem Vorlesungsversuch Verwendung finden könnte. Das Condensationsproduct wird einmal aus heissem Alkohol, wobei es gelblich ausfällt, und einmal aus heissem Benzol umkrystallisirt. Nach letzterer Krystallisation stellt es farblose, meistens zugespitzte Prismen dar, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 137° schmelzen.

$C_{15}H_{15}O_3N$. Ber. C 70.04, H 5.84, N 5.45.
Gef. » 70.01, » 6.18, » 5.58.

In Aceton, Essigester und Chloroform ist der Körper leicht löslich, in Aether ziemlich löslich, aus heissem Ligroïn krystallisirt er beim Erkalten in farblosen Prismen aus.

Protocatechualdehyd und *p*-Aminophenol.

Das Condensationsproduct, $C_6H_3(OH)_2CH:N.C_6H_4.OH$, das durch heissen Alkohol noch leichter als die hier beschriebenen Körper zersetzt wird, konnte ich bis jetzt trotz mehrerer Versuche von einer kleinen Verunreinigung nicht befreien, weshalb ich vorläufig die Beschreibung dieses Körpers unterlasse.

Protocatechualdehyd und *p*-Anisidin.

Aequimolekulare Mengen von Protocatechualdehyd und *p*-Anisidin wurden mit Alkohol ungefähr 10 Minuten gekocht und dann mit Wasser ausgespritzt. Nach einiger Zeit wurde abgesogen, noch einmal mit Alkohol 2 Minuten gekocht, mit Wasser versetzt, abgesogen und im Vacuum getrocknet. Der Körper bildet glitzernde goldgelbe Krystalle und schmilzt bei 161—161½°.

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. C 69.14, H 5.35, N 5.76.
Gef. » 69.03, » 5.57, » 5.95.

Das Condensationsproduct, $C_6H_3(OH)_2CH:N.C_6H_4.OCH_3$, ist leicht löslich in Aceton, Essigester und heissem Chloroform, weniger in kaltem, ziemlich löslich in Aether, aus heissem Benzol wird es beim Erkalten abgeschieden. Die alkoholische Lösung des Körpers, mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, nimmt eine braunrothe Farbe an.

30. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der sogen. Nitramine und Isonitramine, sowie ihrer Aether.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die Verbindungen von der Formel RN_2O_2H existiren bekanntlich in zwei Isomeren, welche nach der üblichen, aber von mir nicht getheilten Auffassung folgendermaassen unterschieden werden.

1. Sogen. **Primäre Nitramine**, gemäss ihrer Bezeichnung und wichtigsten Darstellung von der Formel $R.NH.NO_2$, oder wahrscheinlicher $R.N_2O.OH$

$$(R.N:N\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix} \text{ oder } R.N\begin{smallmatrix}\cdots\\ \diagup\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}N.OH).$$

2. Sogen. **Nitrosohydroxylamine** oder **Isonitramine**, gemäss ihrer Bezeichnung und wichtigsten Darstellung von der Formel

$$R.N(OH).NO, \text{ oder } R.N\begin{smallmatrix}O\\N.OH\end{smallmatrix}, \text{ oder } R.N\begin{smallmatrix}---\\ \diagup\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}N.OH.$$

Beide verhalten sich als Tautomere, namentlich bei der Alkylirung; so liefern bekanntlich die Nitramine, wie zahlreiche Forscher fanden,

1a. Stickstoffäther (echte secundäre Nitramine) $R.N(CH_3).NO_2$.

1b. Sauerstoffäther, $R.N_2O.OCH_3$, von noch nicht sicher bekannter Constitution, entweder

$$R.N:N\begin{smallmatrix}O\\OCH_3\end{smallmatrix} \text{ oder } R.N\begin{smallmatrix}\cdots\\ \diagup\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}N.OCH_3.$$

Für Isonitramine ist die Tautomerie von Behrend[1]) am sogen. Benzylnitrosohydroxylamin nachgewiesen worden; ausser dem echten »Dibenzylnitrosohydroxylamin«, $C_7H_7.N\begin{smallmatrix}NO\\OC_7H_7\end{smallmatrix}$, entsteht bei der Benzylirung ein isomerer Aether, dem mit Vorbehalt die Constitution $C_7H_7.N\begin{smallmatrix}\cdots\\ \diagup\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}N.OC_7H_7$ zugeschrieben wird. Man hat also auch bei Isonitraminen Tautomerie; es giebt

2a. Sauerstoffäther von bekannter Constitution; Nitrosohydroxylaminäther, $R.N(OCH_3).NO$.

2b. Sauerstoffäther von noch nicht sicher bekannter Constitution:

$$R.N\begin{smallmatrix}O\\N.OCH_3\end{smallmatrix} \text{ oder } R.N\begin{smallmatrix}\cdots\\ \diagup\ \diagdown\\ O\end{smallmatrix}N.OCH_3.$$

Es steht also nur soviel fest: Das bewegliche Wasserstoffatom steht bei Nitraminen mit einem Sauerstoffatom und einem Stickstoff-

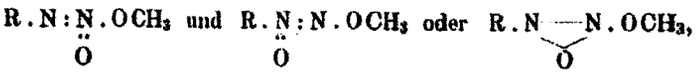
[1]) Ann. d. Chem. 262, 221.

atom, bei den Isonitraminen aber mit zwei Sauerstoffatomen in Beziehung; d. i. man kann die Formeln der Isomeren $R.N_2O_2H$ nur so weit sicher auflösen:

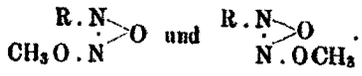
Nitramin Isonitramin.

Von zwei isomeren Verbindungen $R.N_2O_2H$ müssen sich also vier isomere Aether $R.N_2O_2CH_3$ ableiten lassen, ein Stickstoff- und drei Sauerstoff-Aether; von diesen sind zwei Sauerstoffäther (je einer der Nitramin- und Isonitramin-Reihe) von noch unbestimmter Constitution.

Diese vier isomeren Aether $R.N_2O_2CH_3$ aus zwei isomeren Muttersubstanzen $R.N_2O_2H$ sind aber bisher noch nicht dargestellt worden. Ich habe mich dieser Aufgabe namentlich deshalb unterzogen, um diese zwei Sauerstoffäther noch unbekannter Constitution (vom Typus 1b und 2b der obigen Formeln) in physikalischer und chemischer Hinsicht genau zu vergleichen; es sollte insbesondere geprüft werden, ob sie entweder structurisomer sind im Sinne der Formeln



oder structuridentisch im Sinne der letzteren Formel und stereoisomer gemäss den Configurationen



Da die zwei Methyläther des »Phenylnitramins« (der Diazobenzolsäure) gut bekannt sind, so sollten zuerst die zwei zu erwartenden Methyläther des isomeren »Phenylnitrosohydroxylamins« dargestellt werden. Allein dasselbe hat bisher stets nur einen einzigen Aether ergeben, reagirte also nicht tautomer wie das Benzylnitrosohydroxylamin. Es wurde daher zunächst umgekehrt versucht, zum Vergleich mit den zwei isomeren Isonitraminäthern Behrend's aus »Benzylnitrosohydroxylamin«, die zwei isomeren Nitraminäther aus »Benzylnitramin« zu gewinnen. Allein dies scheiterte wieder daran, dass bei diesen Versuchen (Benzylurethan → Benzylnitrourethan → Benzylnitramin) schon in der ersten Phase die Nitrogruppe beim Nitriren des Benzylurethans, sogar bei unzureichenden Mengen Salpetersäure stets eher in den Kern eintrat, als in die Seitenkette.

Es liess sich also auf diese Weise nicht Benzylnitramin, sondern nur *p*-Nitrobenzylnitramin, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N_2O_2H$, erhalten, aus diesem aber auch die zwei isomeren Aether (Stickstoff- und Sauerstoff-Aether). So musste endlich das dem nitrirten Nitramin isomere

nitrirte Isonitramin (das *p*-Nitrobenzylnitrosohydroxylamin Behrend's) ätherificirt werden; es ergab auch die zwei Methyläther, deren Constitution von Hrn. W. Hilland dadurch bestimmt wurde, dass der echte Nitrosoäther, $NO_2 . C_6H_4 . N(NO) . OCH_3$, vom Typus (2a) auch durch Nitrosirung des aus *o*-Methylhydroxylamin und *p*-Nitrobenzyljodid erhaltenen Aethers $NO_2 . C_6H_4 . NH . OCH_3$ entstand; somit musste der zweite isomere Aether dem Typus (2b) entsprechen. Damit waren also endlich alle vier Isomere $R . N_2O_2CH_3$ dargestellt.

Beim Vergleich der zwei isomeren Verbindungen $NO_2 . C_6H_4 . N_2O_2H$ und ihrer zwei isomeren Aether von unbekannter Constitution (1b und 2b) ergab sich nun insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als die Muttersubstanzen ebenso wie ihre Aether unter fast gleichen Bedingungen fast glatt in Stickoxydul und *p*-Nitrobenzylalkohol bezw. Derivate desselben zerfielen; jedoch war der Aether der Nitraminreihe (1b) doch von dem der Isonitraminreihe (2b) durch geringere Beständigkeit, z. B. gegen Alkalien, ausgezeichnet. Auch misslangen alle Versuche, diese zwei Isomeren in einander überzuführen; eine Thatsache, die allerdings nicht für die Annahme von Stereoisomerie derselben zu sprechen scheint. Aber anderseits ergaben auch die spectrochemischen Untersuchungen dieser Substanzen und ihrer Verwandten durch Brühl und die Bestimmungen der molekularen Lösungsvolumina durch I. Traube, — wofür beiden Forschern hiermit bestens gedankt werde — keine der Annahme blosser Structurisomerie günstigen Resultate.

Eine Klärung dieser Verhältnisse ist also noch nicht gelungen; am ehesten dürfte aber doch wegen des ziemlich verschiedenen chemischen Verhaltens der beiden Isomeren von unsicherer Constitution eine durch räumliche Configuration eigenthümlich und stark beeinflusste Structurisomerie dieser Stickstoffsauerstoff-Verbindungen anzunehmen sein, immerhin aber unter Ausschluss der echten Nitraminformel $R . NH . NO_2$, wofür demnächst neue Thatsachen beigebracht werden sollen.

Experimentelles.

Phenylisonitramin-Methyläther, $C_6H_5 . N_2O . OCH_3$,

ist bereits von Bamberger, aber auffallender Weise zuerst nur indirect, nämlich aus Diazomethan und Nitrosophenylhydroxylamin erhalten[1]), aber schon vorher von Dr. Ley dargestellt worden. Stets aber resultirte nur ein und dieselbe Substanz, sowohl aus dem Natriumsalz als auch aus dem Silbersalz durch Jodmethyl[2]). Die etwas schwierige Alkylirung des Natronsalzes gelingt am besten durch etwa

[1]) Diese Berichte 29, 2412.

[2]) Vergl. hierzu Bamberger, diese Berichte 30, 373.

zweistündige Digestion in methylalkoholischer Verdünnung zwischen 60—80°; das in üblicher Weise gereinigte Product schied nur schwierig und langsam den bei 38° schmelzenden reinen Aether ab. Ist zum ursprünglichen Nitrosophenylhydroxylamin, obgleich nur schwierig, durch Kaliummethylat bei 70—80° im Rohr verseifbar.

Ber. N 18.42. Gef. N 18.65.

Da der isomere Aether trotz allen Bemühens nicht aufgefunden werden konnte — die ölig bleibenden Rückstände verhielten sich im Wesentlichen wie der obige feste Aether — so bleibt die Constitution dieses einzigen Methyläthers noch unbestimmt, obgleich auch mir die von Hrn. Bamberger befürwortete Formel $C_6H_5 . N \cdots N . OCH_3$ (O) sehr wahrscheinlich ist. Immerhin liesse sich die grosse Verschiedenheit zwischen dem sehr beständigen Aether und seiner sehr unbeständigen Muttersubstanz nöthigenfalls auch auf die bekannte Stabilisirung einer Säure durch Ueberführung in ihren Aether zurückführen.

Darstellung von Paranitrobenzylnitramin.

Benzylurethan, $C_6H_5 . CH_2 . NH . COOC_2H_5$. 20 g Benzylamin werden in Eiswasser suspendirt, allmählich mit reichlich 10 g Chlorkohlensäureester, sodann mit einer aus 8 g festem Natronhydrat erhaltenen Lauge und dann wiederum unter stetem Schütteln mit reichlich 10 g Chlorkohlensäureester versetzt. Das mit Aether gesammelte Reactionsproduct erstarrt zu grossen Blättern, die zuerst gegen 46°, nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol constant bei 48—49° schmelzen. Die von Cannizzaro[1]) herrührende Schmelzpunktsangabe von 86° dürfte wohl auf einem Druckfehler (statt 46°) beruhen.

Alle Versuche zur Darstellung des nur in der Seitenkette nitrirten Benzylnitrourethans, $C_6H_5 . CH_2 . N(NO_2) . COOC_2H_5$, misslangen; bei Anwendung unzureichender Mengen oder nicht »absoluter« Salpetersäure trat die Nitrogruppe eher in den Kern, als in die Seitenkette; d. i. es entstand vorwiegend

p-Nitrobenzylurethan, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . COOC_2H_5$, vom Schmp. 118°. Zum Vergleich und zum Nachweis, dass die Nitrogruppe sich im Kern und in *p*-Stellung befindet, wurde die Substanz auch synthetisch aus *p*-Nitrobenzylamin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH_2$, gewonnen, welches nach Hafner[2]) aus *p*-Nitrobenzylphtalimid dargestellt wurde. Dessen Chlorhydrat lieferte durch Chlorkohlensäureester und Natron das mit dem obigen identische Nitrobenzylurethan vom Schmp. 118°.

p-Nitrobenzyl-Nitrourethan. Je 5 g Benzylurethan wurden im Kältegemisch in 12 g absoluter Salpetersäure langsam (etwa innerhalb ½ Stunde) unter Schütteln eingetragen, wobei unter vorüber-

[1]) Diese Berichte 3, 518. [2]) Diese Berichte 23, 327.

gehender Rothfärbung ohne jede Gasentwickelung eine klare gelbe Flüssigkeit entsteht. Hierauf wurde mit Eiswasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und ausgeäthert. Aus dem mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszuge, welcher das Nitrourethan, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N < \begin{matrix} NO_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, enthielt, wurde durch trocknes Ammoniakgas ein Ammonsalz in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers erhalten, und aus diesem durch Ansäuern der wässrigen Lösung das nach der Gleichung $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N < \begin{matrix} NO_2 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2 H_3N = NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N_2O_2H + NH_2 . CO_2C_2H_5$ gebildete

p-Nitrobenzylnitramin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N_2O_2H$. Das rohe Product schmilzt unscharf gegen 97°, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol bei 116°, und ist anscheinend meist durch etwas Ortho- oder Meta-Nitroderivat verunreinigt. Denn durch Oxydation vermittelst Chromtrioxyd in Eisessiglösung, wobei sich beim Erwärmen Stickstoff entwickelt, fiel beim Verdünnen mit Wasser eine auch nach nochmaliger Oxydation unscharf schmelzende Säure heraus, die erst nach Reinigung durch das Baryumsalz sich unzweideutig als *p*-Nitrobenzoësäure erwies.

$C_7H_7N_3O_4$. Ber. N 21.32. Gef. N 21.37.

Das Nitramin ist in Alkohol und Essigester leicht, schwer in Benzol und noch schwerer in heissem Wasser löslich. Durch Einwirkung von 1 Aequivalent Base und auch von Ammoniak entstehen die normalen, farblosen Salze; das Natriumsalz wird durch Zusatz von genau 1 Mol. Natriumalkoholat zur alkoholischen Lösung des Nitramins krystallinisch gefällt; dessen wässrige Lösung erzeugt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid weisse, mit Kupfersulfat blaugrüne mikrokrystallinische Fällungen. Diese Salze bilden durch Säuren das ursprüngliche Nitramin völlig glatt zurück. Bei Ueberschuss von Kali oder Natron treten dagegen eigenthümliche, tiefroth gefärbte Salze auf, welche jedoch erst später an anderer Stelle beschrieben werden sollen.

Aetherification des Nitrobenzylnitramins.

Stickstoffäther; Nitrobenzylmethylnitramin, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N(CH_3) . NO_2$, entsteht durch etwa halbstündiges Kochen des trocknen Natriumsalzes mit einem kleinen Ueberschuss von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung. Der durch Wasserzusatz zuerst meist ölig ausfallende Aether besitzt nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 72° und ist mit dem von Franchimont aus Methylnitramin und *p*-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Aether[1]) identisch, also schon danach

[1]) Rec. trav. chim. 14, 246.

der *N*-Methyläther. Derselbe scheint sich übrigens auch beim Stehen des Nitramins mit methylalkoholischer Salzsäure zu bilden.

Sauerstoffäther, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . N_2O . OCH_3$,

entsteht, wie üblich, aus dem Silbersalz und Jodmethyl, und zwar in bester Ausbeute, wenn man ersteres mit etwas weniger als der berechneten Menge Jodmethyl etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde in absolut ätherischer Lösung am Rückflusskühler kocht. Durch längeres Kochen scheint er zersetzt zu werden. Er wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und so in langen, stark lichtbrechenden Nadeln erhalten, welche unter Zersetzung bei 115—116° schmelzen, also 44° höher als der isomere Stickstoffäther. Leicht löslich auch in Aceton und Essigester, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

$C_8H_9N_3O_4$. Ber. C 45.52, H 4.26.
Gef. » 45.47, » 4.25.

Giebt nicht, wie der doch wohl analog constituirte *p*-Diazobenzolsäureester, $C_6H_5 . N_2O . OCH_3$, mit Naphtylamin oder auch mit Naphtol Farbenreactionen, ist aber gleich diesem labil. Er zersetzt sich schon beim Eintragen in kalte concentrirte Schwefelsäure unter Entwickelung von Stickoxydul, und geht, was wohl die bemerkenswertheste Reaction ist, beim Erwärmen mit absolut ätherischer Salzsäure auf etwa 80° in den Stickstoffäther vom Schmp. 72° über. Dieser Vorgang erinnert an die von Knorr[1]) beobachtete Umlagerung der Sauerstoffester der *α*-Chinolone in die Stickstoffester.

p-Nitrobenzylisonitramin wurde als Nitrosohydroxylamin nach Behrend[2]) dargestellt, nur mit der zweckmässigen Abänderung, dass das Nitrobenzyl-Isonitrobenzylaldoxim nicht in 20-procentiger, sondern in rauchender Salzsäure gelöst bezw. gespalten und das so erhaltene salzsaure Nitrobenzylhydroxylamin nach Abtreiben des Nitrobenzaldehyds bei Luftabschluss zur Krystallisation eingedampft wurde.

Aetherification des Nitrobenzyl-Isonitramins.

Beim Erwärmen des Natrium- oder zweckmässiger des Silber-Salzes mit Jodmethyl in ätherischer Verdünnung auf dem Wasserbade entstehen, im Gegensatz zum Verhalten des Phenylnitrosohydroxylamins, gleichzeitig zwei isomere Methyläther, ähnlich wie aus Benzylnitrosohydroxylamin. Nur bildet sich umgekehrt beim nitrirten Körper der echte Nitrosoäther in ganz untergeordneter Menge; das Hauptproduct ist der Aether von noch nicht sicher ermittelter Constitution (vom Typus 2b).

[1]) Diese Berichte 30, 929. [2]) Ann. d. Chem. 263, 192.

Nitrobenzylisonitraminmethyläther,

$NO_2.C_7H_6.N_2O.OCH_3$ ($NO_2.C_7H_6.N-N.OCH_3$?),

scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in schön ausgebildeten Nadeln vom Schmp. 145—146° ab und ist durch seine Schwerlöslichkeit sowie im Vergleich zu dem ihm analog constituirten Behrendschen Benzyläther, $C_6H_5.CH_2.N_2O.OC_7H_7$, dadurch ausgezeichnet, dass er nicht wie dieser tiefer schmilzt, als der isomere echte Nitrosoäther, sondern sehr viel höher.

$C_8H_9N_3O_4$. Ber. N 19.90. Gef. N 20.0.

Aus den letzten Mutterlaugen dieser Aethers krystallisirt bei niederer Temperatur und nur äusserst langsam in sehr geringer Menge der isomere echte Nitrosoäther.

Nitrobenzylnitrosohydroxylamin-Methyläther,

$NO_2.C_7H_6.N<^{NO}_{OCH_3}$.

Die Constitution desselben wurde von Hrn. Hilland durch folgende Synthese festgestellt: α-Methylhydroxylamin, durch Spaltung von Aethylbenzhydroximsäure-Methyläther, $C_6H_5.C<^{NOCH_3}_{OC_2H_5}$, gewonnen, wurde als salzsaures Salz mit der berechneten Menge *p*-Nitrobenzyljodid und 2 Mol. Kali in alkoholischer Lösung erwärmt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols mit Aether aufgenommene Product ($NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.OCH_3$) nach dem Trocknen direct mit Stickstofftrioxyd behandelt. Aus dieser mit Sodalösung gewaschenen, ätherischen Flüssigkeit resultirte das Nitrosoderivat $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).OCH_3$, welches mit dem aus dem obigen Isonitramin erhaltenen zweiten Aether identisch war. Beide Substanzen schmelzen schon bei Handwärme, nämlich bei 26°; beide geben auch die Nitrosoreaction mit Phenol und Schwefelsäure, welche der obige isomere Aether nicht zeigt.

$C_8H_9N_3O_4$. Ber. N 19.90. Gef. N 19.43.

Spaltung der Isomeren durch Schwefelsäure.
(Nach Versuchen von Hrn. W. Hilland.)

1. Nitrobenzylnitramin wird durch concentrirte Schwefelsäure so heftig angegriffen, dass es theilweise verkohlt. Dagegen giebt es beim Eintragen in etwa 90-procentige Säure unter lebhafter Gasentwickelung glatt eine farblose Lösung. Das entweichende Gas erwies sich als Stickoxydul; die mit Wasser verdünnte Lösung ergab im ätherischen Extract *p*-Nitrobenzylalkohol vom Schmp. 92°, der durch Phosphorpentachlorid das bei 71° schmelzende Chlorid erzeugte. Die Ausbeute an Alkohol war allerdings gering; dafür liess sich aber

aus der schwefelsauren Lösung durch Absättigen mit Baryumcarbonat in reichlicher Menge ein gut krystallisirendes, hellgelbes Baryumsalz isoliren, welches der *p*-Nitrobenzylalkohol-Sulfonsäure zugehörte, und der Formel $(NO_2.C_6H_3.(CH_2.OH).SO_3)_2Ba + 5H_2O$ entsprach.

$(C_7H_6NSO_6)_2Ba + 5H_2O$. Ber. S 9.26, Ba 20.90.
Gef. » 9.22, » 20.89.

Dass dieses Salz wirklich diese Constitution besitzt, wurde dadurch bewiesen, dass durch Behandlung von *p*-Nitrobenzylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure und dann mit Baryumcarbonat dasselbe Salz entstand. (Gef. S 9.23, Ba 21.10.) Die freie Sulfosäure, aus dem Baryumsalz durch die berechnete Menge von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, zersetzte sich bereits beim Eindampfen, indem vorwiegend Nitrobenzylalkohol regenerirt wurde.

2. *p*-Nitrobenzylisonitramin verhält sich, mit der einzigen Ausnahme, dass es durch concentrirte Schwefelsäure nicht verkohlt, genau so wie sein Isomeres: es liessen sich nur Stickoxydul, Nitrobenzylalkohol sowie die Sulfonsäure des letzteren nachweisen.

Auch die beiden isomeren Methyläther der Nitramin- und Isonitramin-Reihe von noch unsicherer Constitution (vom Typus 1b u. 2b) verhielten sich wiederum gleich; sie wurden von concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von Stickoxydul klar gelöst; Nitrobenzylalkohol und dessen Sulfonsäure waren ebenfalls nachweisbar.

Gelegentlich wurden auch die nicht nitrirten Körper der Isonitraminreihe, nämlich Benzylnitrosohydroxylamin und dessen zwei structurisomere Benzyläther, auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure untersucht; sie ergaben jedoch nicht annähernd glatte Zersetzungsproducte, sondern verschmierten oder verkohlten sehr leicht.

Alle diese Substanzen, besonders die isomeren Aether der Nitraminreihe und Isonitraminreihe reagiren nicht mit Anilin und Dimethylanilin, und geben auch nicht, wie die echten Diazokörper und Azokörper, Additionsproducte mit Benzolsulfinsäure.

Verschieden ist jedoch das Verhalten der zwei Sauerstoffäther (1b) und (2b) gegen Alkalien und Ammoniak.

Nitrobenzylnitramin-*o*-Methyläther wird von alkoholischem Kali oder Ammoniak schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydul in Nitrobenzylalkohol verwandelt; seine Zersetzlichkeit contrastirt damit auffallend mit der Beständigkeit des Phenylnitramin-*o*-methyläthers, der sich nach Bamberger mit alkoholischem Kali ungestraft kochen lässt. Nitrobenzylisonitramin-methyläther (Schmp. 145—146°) giebt ohne Gas zu entwickeln, eine tiefviolette Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch missfarbig wird und keine glatten Spaltungsproducte zu isoliren gestattet.

Physikalischer Vergleich der isomeren Aether.

A. Molekularrefraction. Die Zahlenergebnisse dieser von Hrn. Brühl ausgeführten Bestimmungen sind allerdings bereits von ihm in seiner fünften Abhandlung über die »Spectrochemie des Stickstoffs«[1]) veröffentlicht worden; doch muss auch ich denselben einige Bemerkungen hinzufügen. Daselbst werden nämlich ausser den zur Auswahl in Betracht kommenden Formeln auch solche als möglich ausgeführt, die mit dem Verhalten (Bildung und Zersetzung) der betr. Körper mehr oder minder unvereinbar sind. So findet sich z. B. beim Nitrobenzylnitramin unter anderem auch die Nitrosohydroxylaminformel $NO_2 . C_7H_6 . N(NO) . OH$, die doch sicher der Isonitraminreihe zugehört; beim Behrend'schen Benzylnitrosohydroxylamin umgekehrt die Formel $C_7H_7 . NH . O . NO$, die einem noch niemals beobachteten Typus entspricht; beim Benzyläther dieser Verbindung, der auch aus $C_7H_7 . N{<}^{OC_7H_7}_{H}$ durch Nitrosirung entsteht, also so gut wie sicher ein echter Nitrosokörper $C_7H_7 . N{<}^{OC_7H_7}_{NO}$ ist, die Formel $(C_7H_7)_2N . O . NO$; für zwei sicher structurisomere Aether (vom Typus 2a und 2b) wird Stereoisomerie in Bezug auf den Stickstoff für möglich erachtet u. a. m. Ich möchte deshalb zur Vermeidung von Missverständnissen erklären, dass diese Formeln von Hrn. Brühl den ihm übersandten Körpern ohne mein Wissen bei seiner Veröffentlichung beigelegt worden sind. Nach seiner mir inzwischen zugegangenen brieflichen Erklärung sollten dieselben als »vorläufige Orientirungsschemata« in einer später zu publicirenden Abhandlung discutirt werden.

Da hierdurch die Beziehungen zwischen Nitraminen und Isonitraminen noch verwickelter erscheinen, als sie es thatsächlich sind, so möchte ich die Versuchsergebnisse Brühl's, ohne Wiederholung des Zahlenmaterials, nur mit Bezug auf die der Einleitung als einzig möglich erachteten Structur- bezw. Stereo-Formeln kurz discutiren.

Nach Brühl sind alle vier Aether $R(N_2O_2)CH_3$ isospectrisch. Denn Nitrobenzylnitramin-*n*-methyläther (1a), Nitrobenzylnitramin-*o*-methyläther (1b) und Nitrobenzylisonitranin-methyläther (2b) von unbekannter Constitution besitzen fast gleiche Molekularrefraction; an Stelle des vierten, echten Nitrosoäthers (2a), der in der nitrirten Reihe nur schwer zu erhalten und zu reinigen ist, wurde der nicht nitrirte Behrend'sche Benzyläther des Benzylnitrosohydroxylamins, also ebenfalls vom Typus (2a) mit seinen Isomeren vom Typus (2b) optisch verglichen und identisch gefunden.

Nach den früheren optischen Ergebnissen könnten danach, wie auch Hr. Brühl freundlichst bestätigt, diese vier Typen $R(N_2O_2)CH_3$

[1]) Zeitschr. für phys. Chem. 22, 400—403.

»auf keinen Fall sättigungsisomer sein, sondern nur stellungsisomer oder stereoisomer«. In diesen vier Aethern ist nun folgende Atomgruppirung nachgewiesen:

1a. $R.N(CH_3).N<^{O}_{O}$ 1b. $R.\underset{\cdot}{N}-\underset{\cdot}{N}.OCH_3$ (.O)

2a. $R.\underset{\cdot}{N}.N:O$ (OCH_3) 2b. $R.\underset{\cdot}{N}--\underset{\cdot}{N}.OCH_3$ (O).

Es ist aber, wie nur angedeutet werden soll, nicht möglich, diese lückenhaften Verkettungen zu solchen Structurformeln zu completiren, die zugleich dem chemischen Verhalten und den geforderten optischen Bedingungen genügen. Der Annahme eines fünf- und eines dreiwerthigen Stickstoffatoms widersprechen zwar nicht 1a, 1b und 2b, wohl aber 2a; ebenso erhalten unter der Annahme zweier dreiwerthiger Stickstoffatome die obigen Formeln folgendes Ansehen:

1a. $R.N(CH_3).N<^{O}_{O}>$ 1b. $R.\underset{\smile}{N-N}.OCH_3$ (O)

2a. $R.N(OCH_3).N:O$ 2b. $R.\underset{\smile}{N-N}.OCH_3$, (O)

wobei also die zwei Aether 1b und 2b von noch unsicherer Constitution structuridentisch, also stereoisomer werden würden — allein dann bliebe wieder der Aether 2a in Folge seiner Doppelbindung N : O als sättigungsisomer zu den anderen im Gegensatz. Es liegt hier also vorläufig ein Widerspruch zwischen optischem und chemischem Verhalten vor. Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Bestimmung der molekularen Lösungsvolumina. Nach den von Hrn. I. Traube und Dr. Sauer ausgeführten Bestimmungen ergiebt sich in Chloroform- oder Benzol-Lösung bei den Nitrobenzylderivaten (also für $R = NO_2 . C_6H_4 . CH_2$):

1a.	$R.N(CH_3).NO_2$	Mol. Lösgs.-Vol. in C_6H_6:	169.0, 171.8.
1b.	$R.\underset{\cdot}{N}.N.OCH_3$ (.O)	» » » $CHCl_3$:	155.2.
2b.	$R.N.\underset{\cdot}{N}.OCH_3$ (O.)	» » » »	151.9, 152.3.

2a wurde nicht in der *p*-Nitroreihe, dafür aber als Benzyläther des Benzylnitrosohydroxylamins untersucht und mit dessen Isomeren 2b verglichen. Gefunden wurde also für $R = C_6H_5 . CH_2$:

2a.	$R.\underset{\cdot}{N}.NO$, (OC_7H_7)	Mol. Lösgs.-Vol. in $CHCl_3$:	209.3, in C_6H_6: 209.2.
2b.	$R.N.\underset{\cdot}{N}.OC_7H_7$, (O.)	» » » »	204.6, » » 208.1.

Diese optisch-isospectrischen Aether besitzen also keinesfalls identische molekulare Lösungsvolumina; würde man letztere ausschliesslich berücksichtigen, so würden den zwei Aethern von fraglicher Constitution 1b und 2b am ehesten verschiedene Structurformeln zuzuertheilen sein, und zwar dem Nitraminäther 1b mit grösserem Volum, die Formel $R.N:N\begin{smallmatrix}O\\OCH_3\end{smallmatrix}$, dem Isonitraminäther 2b, mit kleinerem Volum wegen des abzuziehenden Ringdecrementes, die Formel $R.\underset{\underset{O}{\smile}}{N-N}.OCH_3$.

Allein merkwürdigerweise sind umgekehrt die molekularen Lösungsvolumina des freien Nitramins und des freien Isonitramins fast identisch; gefunden wurde (für $R = NO_2.C_6H_4.CH_2$):

Nitramin,	in alkohol.	Lösung.	Mol.	Lösgs.-Vol.	129.3.
Isonitramin,	»	»	»	»	130.6.

Nach alledem gelangt man also durch Vergleich nicht nur der chemischen, sondern auch der physikalischen Eigenschaften von Nitramin- und Isonitraminkörpern noch auf so erhebliche Widersprüche, dass die Frage nach ihrer Constitution und Configuration noch ihrer Lösung harrt. Diese Schwierigkeiten dürften im Wesentlichen dadurch bedingt sein, dass es sich nicht, wie bei den Diazokörpern RN_2X, um das Gleichgewicht der Atomgruppen R, N_2 und X handelt, sondern dass bei Nitro- und Iso-Nitraminen $R.N_2O_2H$ bezw. $R.N_2O.OCH_3$ auch der Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielt, über dessen Einfluss bisher noch äusserst wenig bekannt ist.

Die vorstehend untersuchten Substanzen sind grösstentheils schon vor länger als einem Jahre von Hrn. Dr. H. Ley, der damals mein Privatassistent war, dargestellt worden. Ich statte ihm für seine Mitwirkung auch hiermit meinen besten Dank ab. Der chemische Theil der Arbeit ist sodann von Hrn. W. Hilland abgeschlossen worden. Dass die Bestimmung der Molekularrefraction Hrn. Brühl, die der Molekular-Lösungsvolumina Hrn. I. Traube zu verdanken sind, wurde bereits oben erwähnt.

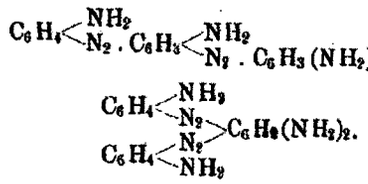
31. K. Eiermann: Ueber Disazoverbindungen aus *m*-Phenylendiamin.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Das Bismarckbraun, welches durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *m*-Phenylendiamin dargestellt wird, enthält nach den Untersuchungen von Ernst Täuber und Franz Walder[1]) als einen wesentlichen Bestandtheil das *m*-Phenylendisazo-*m*-Phenylendiamin. Durch eine rationelle Synthese dieser Base, welche aus dem Bismarckbraun in reinem Zustande isolirt worden war, ist der Beweis für ihre Constitution erbracht worden.

Bevor indessen diese Synthese gelungen war, mussten für die in dem Bismarckbraun enthaltene Base noch zwei andere Constitutionsformeln in Betracht gezogen werden, nämlich:



und

Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Ernst Täuber die Darstellung dieser Verbindungen in Angriff genommen und berichte im Folgenden über die erhaltenen Resultate. Dieselben liefern eine willkommene Bestätigung der Versuchsergebnisse von Täuber und Walder, da die von mir hergestellten Disazoverbindungen sich verschieden erwiesen von der aus dem Bismarckbraun isolirten Base.

Synthese des *m*-Amidophenylazo-[*m*-Amidophenylazo-*m*-Phenylendiamins].

Monacetyl-*m*-Phenylendiamin wurde in bekannter Weise diazotirt unter Anwendung von möglichst genau 2 Molekülen Salzsäure. Die Diazolösung wurde mit der wässrigen Lösung der molekularen Menge Monacetyl-*m*-Phenylendiaminbase vereinigt, wobei sich sofort der Azofarbstoff in Form eines rothbraunen Niederschlages abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, durch Anrühren mit verdünntem Ammoniak in Base verwandelt, und diese durch wiederholtes Lösen in einem Gemenge von Phenol und Alkohol und nachheriges Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Sie wurde in krystallinischen, goldgelben Flocken erhalten, die in Benzol, Toluol, Aether und Petroläther un-

[1]) Diese Berichte 30, 2111 ff., sowie 30, 2899 ff.

löslich, in Alkohol und Phenol löslich sind und bei 229—230° schmelzen, nachdem sie vorher zu sintern begonnen haben.

$C_{15}H_{17}N_5O_2$. Ber. C 61.74, H 5.47.
Gef. » 61.78, » 5.72.

Zur sicheren Identificirung der Verbindung mit Diacetyltriamidoazobenzol wurde eine kleine Menge derselben mit verdünnter Salzsäure verseift und dabei das Triamidoazobenzol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten.

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Diacetyltriamidoazobenzol wurde von Neuem einer Diazotirung unterworfen, wobei sich sehr gute Kühlung und rasches Arbeiten erforderlich erwiesen, da die Diazoverbindung leicht zersetzlich ist. Die hierdurch erhaltene braune Flüssigkeit wurde in eine kalt gehaltene Lösung von der für 1 Molekül berechneten Menge *m*-Phenylendiaminbase und überschüssiger Soda eingetragen. Alsbald schied sich der Disazokörper in Form eines kaffeebraunen Niederschlages aus. Derselbe wurde in Essigsäure gelöst und aus dieser Lösung mit Ammoniak wieder ausgefällt.

Um nun die beiden in der Verbindung noch enthaltenen Acetyl-Gruppen abzuspalten, wurde Erstere ca. 5 Stunden mit 2-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei intensiv roth. Nach dem Erkalten wurde der Disazokörper ausgesalzen und durch Ausfällen aus seiner Lösung mittelst Ammoniak die Base desselben gewonnen.

Das scharf getrocknete Rohproduct wurde sodann mit Benzol erschöpfend extrahirt. Beim Erkalten der Benzollösung schieden sich schöne, rothe, glänzende Krystalle aus, die im Vacuum getrocknet wurden.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz von 108° an bereits dunkler, schmilzt aber erst bei ca. 134°. Bei rascher Erhitzung bläht sie sich stark auf, was bei langsamerer Erwärmung nicht der Fall ist. Schon dieser Umstand deutete auf den Gehalt dieses Disazokörpers an Krystallbenzol hin, welcher durch die Analyse auch thatsächlich nachgewiesen wurde.

Aus einem Gemisch von Phenol und Benzol umkrystallisirt, zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt und die gleiche Zusammensetzung, wie nach dem Umkrystallisiren aus Benzol allein, hatte also kein Krystall-Phenol aufgenommen.

$(C_{18}H_{16}N_8)_3 + (C_6H_6)_2$. Ber. C 66.33, H 5.53, N 28.14.
Gef. » 66.18, » 5.81, » 27.93.

Die Bildungsweise dieser Verbindung ist beweisend für die angenommene Constitution; ihre Verschiedenheit von der im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindung ergiebt sich aus ihrem Aussehen,

ihrem Schmelzpunkt sowie der Thatsache, dass sie aus einem Gemenge von Benzol und Phenol nicht phenol-, sondern lediglich benzolhaltig krystallisirt.

Synthese des [Di-*m*-Amidophenylazo]-*m*-Phenylendiamins.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die für 2 Moleküle berechnete Menge diazotirten Monacetyl-*m*-Phenylendiamins in die Lösung der 1 Molekül entsprechenden Menge *m*-Phenylendiaminbase, welche mit viel Soda versetzt war, unter ständigem Umrühren eingetragen. Es wurde hierbei ein brauner Körper erhalten, der abfiltrirt, ausgewaschen und zur Abspaltung der Acetyl-Gruppen, welche er enthielt, mit 2-procentiger Salzsäure ca. 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Farbstoffbase wurde hiernach mit Ammoniak ausgefällt und nach vollständigem Trocknen im Vacuum mit Benzol extrahirt.

Der erste Extract enthielt nicht unbeträchtliche Mengen des in Benzol relativ leicht löslichen Triamidoazobenzols, während der schwerer lösliche Rückstand bei weiterer Extraction den erwarteten Disazokörper lieferte.

Das Resultat der Analyse der aus dem ersten Extract in rothen Blättchen abgeschiedenen, wiederholt in heissem Wasser gelösten Krystalle war folgendes:

$C_{12}H_{13}N_5$. Ber. C 63.43, H 5.73.
Gef. » 63.80, » 6.00.

Die Analyse sowohl, wie die Schmelzpunktsbestimmung liessen also auf die Identität dieses Körpers mit Triamidoazobenzol ohne Bedenken schliessen.

Nachdem der Disazokörper aus Benzol allein nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, wurde derselbe dadurch in deutlichen, röthlich-gelben Krystallen erhalten, dass zur heissen Benzollösung gerade soviel Petroläther gefügt wurde, dass die hierbei entstandene Trübung noch vollständig verschwand. Nach längerer Zeit schieden sich dann die erwähnten Krystalle aus.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$ stimmen.

$C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$. Ber. C 67.92, H 5.66, N 26.41.
Gef. » 67.65, » 5.95, » 26.19.

Aus einem Gemenge von Benzol und Phenol wurden auch hier wieder nur die benzolhaltigen Krystalle erhalten.

Beim Erhitzen im Capillarrohre begann die Substanz bei 60° bereits zu sintern und sich dunkler zu färben, um bei 116—118° vollständig zusammenzuschmelzen.

Bei der Krystallbenzolbestimmung machte es sich unbequem bemerkbar, dass die Substanz unterhalb 50° keine Gewichtsabnahme

erlitt, während sie oberhalb 60°, wie oben angedeutet, bereits zusammensinterte. Nichtsdestoweniger ergab die bei 65° ausgeführte Bestimmung des Gehaltes an Krystallbenzol ein für die angegebene Formel annähernd stimmendes Resultat.

$C_{18}H_{18}N_8 + C_6H_6$. Ber. (C_6H_6) 18.39. Gef. (C_6H_6) 17.84.

Der Gehalt an Krystallbenzol ebenso wie die Eigenschaft, auch aus einem Gemenge von Benzol und Phenol nur in benzolhaltiger Form zu krystallisiren, beweisen, dass auch hier eine von der im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindung verschiedene Substanz vorliegt.

Die Constitution der Verbindung ergiebt sich unzweideutig aus der Synthese derselben.

Somit ist mit der vorliegenden Untersuchung dem von Täuber und Walder geführten directen Beweise für die Constitution jener im Bismarckbraun enthaltenen Disazoverbindungen ein indirecter hinzugefügt.

---

32. Wilhelm Traube: Ueber die Anlagerung des Cyans an Natrium-Malonsäureester.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Eine alkoholische Lösung von Natrium-Malonsäureester absorbirt Cyangas unter starker Erwärmung. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv roth, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines dunkelrothen, krystallinischen Niederschlages. Man unterbricht das Einleiten des Gases, wenn auf zwei Moleküle Malonsäureester etwa ein Molekül Cyan von der Lösung aufgenommen ist.

Die Abscheidung des Niederschlages dauert auch nach dem Abstellen des Gasstromes fort und ist bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 24 Stunden beendet; durch Erwärmen wird sie sehr beschleunigt.

Die Menge des gebildeten Productes beträgt etwa 80 pCt. vom Gewichte des angewendeten Malonsäureesters.

In dem rothen Körper liegt eine durch Anlagerung zweier Moleküle Natrium-Malonsäureester an ein Molekül Cyan gebildete Verbindung vor. Die Analysen des Niederschlages geben hierfür zwar keine völlig stimmenden Zahlen, da in demselben stets geringe Mengen Cyannatrium enthalten sind und er andererseits sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren lässt. Aus den bei den Analysen der später

erwähnten Derivate sich ergebenden Werthen geht es jedoch mit Gewissheit hervor.

Eine Vereinigung zweier Moleküle Natrium-Malonsäureester mit einem Cyanmolekül kann in verschiedener Weise erfolgen. Am wahrscheinlichsten erscheint von vornherein die Annahme, dass die Vereinigung unter Kohlenstoffsynthese[1]) vor sich geht und ein Diimidoderivat des Oxalyldimalonsäureesters entsteht:

$$\begin{array}{l} HN:C.CNa(COOC_2H_5)_2 \\ HN:C.CNa(COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

Für diese Formel sprechen alle bisher gemachten Beobachtungen; insbesondere auch, dass die Verbindung beim Behandeln mit Alkalien den Stickstoff als Ammoniak abspaltet.

Die anfangs erwähnte rothe Natriumverbindung ist in Alkohol, Aether u. s. w. nicht löslich, von Wasser wird sie in einen neuen Körper übergeführt. Um diesen rein darzustellen, löst man jene erste Verbindung in der gerade hinreichenden Menge warmen Wassers und fügt Alkohol hinzu. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Lässt man nun langsam abkühlen, so krystallisiren stark glänzende, braune Nädelchen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_8N_2Na_2$ aus.

$C_{12}H_{14}O_8N_2Na_2$. Ber. C 40.00, H 3.89, N 7.77, Na 12.77.
Gef. » 39.57, » 4.14, » 7.62, » 12.60.

Zur Entstehung dieses Salzes aus dem ersten muss man annehmen, dass bei der Berührung mit Wasser die in jenem enthaltenen beiden Natriumatome als Natriumhydrat frei werden und auf zwei Carboxäthylgruppen unter Verseifung und Salzbildung einwirken.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Erwärmt man es mit verdünnter Salzsäure, so wird eine schwach gelb gefärbte Substanz abgeschieden, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_6N_2$ besitzt; sie enthält also zwei Moleküle Wasser weniger, als die dem braunen Natriumsalz zu Grunde liegende Säure.

$C_{12}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 51.42, H 4.29, N 10.00.
Gef. » 51.14, 51.33, » 4.53, 4.52, » 10.09, 10.37.

Bei der Bildung der Verbindung ist eine zweifache Anhydridbildung, wohl zwischen den Carboxylen und den Imidogruppen, eingetreten.

---

[1]) Der von Nencki (diese Berichte 5, S. 886) aus Cyan und Barbitursäure dargestellte Cyanmalonylharnstoff besitzt eine andere Constitution, wie die von mir erhaltenen Verbindungen. Wie aus seiner Ueberführung in Malobiursäure hervorgeht, ist bei seiner Bildung das Cyan mit dem Stickstoff und nicht mit der Malonylgruppe der Barbitursäure in Reaction getreten.

Denselben Körper erhält man, wenn man die ursprüngliche rothe Natriumverbindung mit alkoholischer Salzsäure zersetzt.

Erwärmt man das rothe Salz mit zwei Molekülen Natriumhydrat in verdünnter wässriger Lösung, so erfolgt nach einiger Zeit ein Farbenumschlag der Flüssigkeit von purpurroth nach gelbroth. Man kühlt nun rasch ab, da sich sonst Ammoniak aus der Flüssigkeit entwickelt, und versetzt mit verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss. Es scheiden sich hellgelbe Nadeln ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Dieselben stellen die dem ersten Reactionsproduct entsprechende freie Säure dar.

$C_8H_8O_8N_2$. Ber. N 10.76. Gef. N 10.35.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie unter Gasentwickelung zersetzt; Alkalien spalten in der Wärme Ammoniak ab.

Beim Behandeln mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht ein schön krystallisirender, brauner Körper vom Schmp. 210°.

Kocht man die bei der Vereinigung des Natrium-Malonsäureesters mit Cyan gebildete Natriumverbindung mit Methyljodid und Alkohol am Rückflusskühler, so erfolgt allmählich Umsetzung. Es resultirt eine in schönen, tief-gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 150° schmilzt.

Dieselbe besitzt nicht die zu erwartende Zusammensetzung eines einfachen Dimethylderivates, sondern sie enthält die Elemente zweier Moleküle Alkohol weniger. Es ist wieder Anhydridbildung eingetreten, wohl in derselben Weise, wie bei dem vorhin beschriebenen Körper, als dessen Homologes sich dieser durch Methylirung erhaltene darstellt.

$C_{14}H_{16}O_6N_2$. Ber. C 54.56, H 5.22, N 9.15.
Gef. » 54.89, » 5.44, » 9.30.

In ähnlicher Weise wie auf Natrium-Malonsäureester wirkt Cyan auch auf Natrium-Acetessigester und analoge Natriumverbindungen ein. Die hierbei gebildeten, sowie die oben kurz beschriebenen Verbindungen sollen eingehend untersucht und weiterhin auch die Einwirkung des Cyans auf Zinkalkyle und Alkalisulfite studirt werden.

33. Wilhelm Wislicenus und Max Kiesewetter: Ueber Homologe des Oxalessigesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die hier zu beschreibenden Versuche wurden zu dem Zwecke ausgeführt, das Verhalten der Homologen des Oxalessigesters (Oxalpropionsäure-[1]) und Oxalbuttersäure-Ester[2]) mit dem des Oxalessigesters selbst zu vergleichen.

I. Kohlenoxydspaltung.

Dass der Methyloxalessigester (Oxalpropionsäureester) bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck glatt Kohlenoxyd abspaltet, ist bereits früher erwähnt worden[3]). Hinzuzufügen wäre noch die Beobachtung, dass auch der Oxalbuttersäureester in gleicher Weise zerfällt:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,COOC_2H_5 \\ CH\,.\,C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH\,.\,C_2H_5\,. \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Der erhaltene Aethylmalonsäureester wurde durch Verseifung in die Aethylmalonsäure (Schmp. 110°)[4]) übergeführt.

II. Einwirkung von Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Oxalessigester ist bereits genauer untersucht worden[5]). Das Ammoniak addirt sich zunächst an den Ester, worauf unter Abspaltung von Alkohol eine Condensation zweier Moleküle erfolgt. Anders verhalten sich die Homologen. Ein Additionsproduct lässt sich nicht erhalten, wenigstens entsteht kein Niederschlag, wenn man trocknes Ammoniakgas in die kalte ätherische Lösung des Oxalpropionsäureesters einleitet. Erwärmt man ein solches Gemisch, so scheiden sich gelbe krystallinische Substanzen ab. Zu deren Darstellung hat es sich am vortheilhaftesten erwiesen, den Ester mit soviel ammoniakgesättigtem Alkohol im Rohr auf 110° zu erhitzen, dass auf 1 Mol. Ester 3 Mol. Ammoniak kommen. Die rothgelbe Lösung scheidet beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können.

[1]) Ann. d. Chem. 246, 329. [2]) Ann. d. Chem. 246, 337.
[3]) Diese Berichte 27, 796.
[4]) J. Wislicenus und Urech, Ann. d. Chem. 165, 93.
[5]) W. Wislicenus und W. Beckh, diese Berichte 28, 789. Ann. d. Chem. 295, 339.

Nach den Ergebnissen der Analyse verdanken sie folgender Reaction ihre Entstehung:

$$C_9H_{14}O_5 + 2NH_3 = C_5H_6N_2O_2 + 2C_2H_6O + H_2O.$$

$C_5H_6N_2O_2$. Ber. C 47.62, H 4.76, N 22.05.
Gef. » 47.21, » 5.20, » 21.87.

Der Vorgang ist also ganz analog der Einwirkung von Anilin auf Methyloxalessigester[1]):

$$C_9H_{14}O_5 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{17}H_{14}N_2O_2 + 2C_2H_6O + H_2O.$$

Es war dort das in goldgelben glänzenden Blättchen krystallisirende »Anilidocitraconsäureanil«,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C-CO \\ \qquad\qquad\quad \| \quad >N.C_6H_5, \\ CH_3.CH.CO \end{array}$$

entstanden, und man darf deshalb dem Product aus Ammoniak die entsprechende Formel I des Amidocitraconsäureimids oder die tautomere, aber weniger wahrscheinliche Formel II des Imidobrenzweinsäureimids,

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} NH_2.C.CO \\ \qquad\quad \| \quad >NH, \\ CH_3.C.CO \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} NH:C-CO \\ \qquad\quad | \quad >NH, \\ CH_3.CH.CO \end{array}$$

zuertheilen, zumal da die Farbe der Körper übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt der gelben Kryställchen ist 230°; in Wasser ist die Substanz unlöslich, in Aether löslich. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Umwandlung in ein unlösliches Oel. Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge bemerkt man die Abspaltung von Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung eines Niederschlages von oxalsaurem Natron. Es erfolgt also völlige Spaltung des Moleküls. Die Ausbeute an dem gelben Körper beträgt etwa 50—60 pCt. der Theorie; der Rest besteht aus einem gelben Syrup, der nicht näher untersucht worden ist.

Ganz entsprechend verläuft die Einwirkung von Ammoniak auf den Aethyloxalessigester (Oxalbuttersäureester). Man erhält gelbe Krystalle, die bei 204° schmelzen und sich im Uebrigen verhalten wie oben angegeben.

$C_6H_8N_2O_2$. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.
Gef. » 51.27, » 5.98, » 19.95.

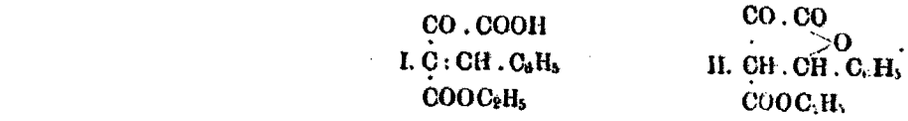
Der Körper ist wahrscheinlich »Amidoäthylmaleïnsäureimid«,

$$\begin{array}{l} NH_2.C.CO \\ \qquad\quad \| \quad >NH. \\ C_2H_5.C.CO \end{array}$$

[1]) W. Wislicenus und K. Spiro, diese Berichte 22, 3351.

III. Condensation mit Benzaldehyd.

Die Condensation von Benzaldehyd mit Oxalessigester findet nach W. Wislicenus und A. Jensen[1]) unter Austritt von Alkohol statt, und das Product ist nicht etwa, wie zuerst vermuthet wurde, der Halbester einer α-Oxalzimmtsäure (Formel I), sondern ein Lacton, »Ketophenylparaconsäureester« (Formel II),



Es ist aus den Formeln sofort ersichtlich, dass aus Methyloxalessigester nur ein Product der zweiten Art,

(»Ketophenylhomoparaconsäureester«)

entstehen kann. Umgekehrt ist die Constatirung einer solchen eine weitere Stütze für die Richtigkeit der Formulirung der Condensation von Benzaldehyd mit Oxalessigester.

Es ist nun zwar nicht gelungen, die obige Verbindung in chemisch reinem Zustande darzustellen, da sie ölig und nicht destillirbar ist, doch ist durch die Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ihre Existenz höchst wahrscheinlich gemacht worden.

Methyloxalessigester wurde mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd vermischt und das Gemenge in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach längerem Stehen unter Druck wurde die bräunliche Flüssigkeit im Vacuum neben Kali von Chlorwasserstoff befreit, in Aether gelöst und mit Soda vorsichtig ausgeschüttelt. Unverbundener Benzaldehyd und Methyloxalessigester wurden hierauf durch Destillation im Vacuum entfernt, wobei etwa ein Fünftel der angewendeten Menge wieder erhalten wurde. Der Destillationsrückstand stellte ein dunkel gefärbtes Oel dar, das nicht weiter gereinigt werden konnte und desshalb durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Es löst sich unter Entwickelung von Kohlendioxyd und Benzaldehydgeruch auf. Der Benzaldehyd wurde durch Ausäthern und Waschen mit Sodalösung isolirt. In der sauren Flüssigkeit blieb Propionylameisensäure zurück. Beide Spaltungsproducte wurden durch die Eigenschaften und die Analyse ihrer wohlbekannten Phenylhydrazone nachgewiesen.

---

[1]) Diese Berichte 25, 3448; 26, 2144.

Der Zerfall des Oeles in Kohlendioxyd (Alkohol), Benzaldehyd und Propionylameisensäure beweist, dass es in der That ein Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Methyloxalessigester war, welch' letzterer bei der Zersetzung der sogenannten »Ketonspaltung« anheimgefallen ist.

IV. Dimethyloxalessigester (Oxalisobuttersäureester),

$$\begin{array}{c} CO.COOC_2H_5 \\ (CH_3)_2.C.COOC_2H_5 \end{array}$$

Die directe Synthese dieses Esters aus Oxalester und Isobuttersäureester ist, wie früher nachgewiesen worden ist, unausführbar[1]. Auch der andere Weg, die Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung von Methyloxalessigester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.C.ONa \\ COOC_2H_5.C.CH_3 \end{array} + CH_3J = \begin{array}{l} COOC_2H_5.CO \\ COOC_2H_5.C\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} \end{array} + NaJ,$$

war wenig aussichtsvoll, nachdem bereits früher nachgewiesen worden war, dass der Oxalessigester der Substitution seiner Wasserstoffatome einen starken Widerstand entgegensetzt[2]. Trotzdem wurde er beschritten, theils, weil dies zur Zeit die einzige Möglichkeit ist, um Dimethyloxalessigester zu bereiten, theils, weil es für die Auffassung der Reaction selbst von Bedeutung war, nachzuweisen, dass es im Vergleich zum Acetessigester lediglich schwieriger, aber nicht unmöglich ist, Alkylgruppen in den Oxalessigester einzuführen. Wenn auch die Versuche wegen der schlechten Ausbeute etwas unvollkommen erscheinen mögen, so haben sie doch ein beweiskräftiges Resultat gehabt. Nach vielfachen Abänderungen wurde nachstehendes Verfahren benutzt, um eine kleine Menge des Esters zu erhalten.

Oxalester wurde mit trocknem Natriumäthylat und Aether zusammengebracht und Propionsäureester hinzugefügt, wie es bei der Synthese des Methyloxalessigesters beschrieben ist. Nach eintägigem Stehen wurde zu der Reactionsflüssigkeit ein grosser Ueberschuss von

[1]) Ann. d. Chem. 246, 339. Es mag bei dieser Gelegenheit hervorgehoben werden, dass das Zusammenbringen von käuflichem Isobuttersäureester mit etwas Oxalester und Natriumäthylat eine treffliche Reinigungsmethode für Isobuttersäureester und damit auch für die Isobuttersäure ist, die sonst meist etwas Buttersäure zu enthalten scheint. Der Ester der letzteren verbindet sich mit Oxalester, der Isobuttersäureester wird frei von dieser Verunreinigung wieder gewonnen und zeigt dann einen etwas höheren Siedepunkt, als in der Literatur angegeben ist (110—111°). (Vergl. a. a. O.)

[2]) W. Wislicenus und E. Arnold, Ann. d. Chem. 246, 336.

Jodmethyl hinzugefügt. Nach mehreren Wochen zeigte sich, dass der grösste Theil des Natrium-Methyloxalessigesters unverändert auskrystallisirt war, mit etwas Jodnatrium vermischt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Wasser und kleinen Mengen Natronlauge geschüttelt, bis eine Probe der Aetherlösung keine Eisenchloridreaction mehr gab, die von unverändertem Methyloxalessigester herrührte. Dann hinterliess die Aetherlösung eine kleine Menge (wenige Procente der berechneten Menge) eines Oeles, welches, wie die folgenden Versuche zeigen, in der That Dimethyloxalessigester ist. Wegen der geringen Menge war eine vollkommene Reinfractionirung unmöglich. Zur Analyse gelangte ein Präparat, das unter einem Drucke von 20—23 mm bei 130—136° siedete und noch nicht ganz rein war.

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.6, H 7.4.
Gef. » 54.4, » 7.7.

Von den übrigen Oxalessigesterabkömmlingen unterscheidet sich dieser Körper durch den Mangel der Eisenchloridreaction und durch seine Beständigkeit bei hoher Temperatur. Er siedet unter gewöhnlichem Drucke zwischen 225° und 230° ganz unzersetzt, spaltet also kein Kohlenoxyd ab.

Säurespaltung des Dimethyloxalessigesters.

Dagegen unterliegt er der gewöhnlichen Säurespaltung, wenn man ihn mit alkoholischer Natronlauge erhitzt. Bei einem solchen, mit 3 g Substanz angestellten Versuch schied sich oxalsaures Natrium aus der Lösung aus und wurde durch seine bekannten Reactionen nachgewiesen. Die alkoholische Mutterlauge enthielt isobuttersaures Natrium in Lösung. Durch Eindampfen und Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure wurde die freie Isobuttersäure gewonnen und in das charakteristische Silbersalz übergeführt, welches wiederholt umkrystallisirt wurde, da die Säure von einer kleinen Menge einer Silbersalze reducirenden Verunreinigung begleitet war.

$C_4H_7O_2Ag$. Ber. C 24.6, Ag 55.4.
Gef. » 24.3, » 55.2.

Anm.: Die Wasserstoffbestimmung ging durch Zerbrechen des Absorptionsrohres verloren.

Das Auftreten von Isobuttersäure in beträchtlicher Menge bei dieser Spaltung beweist, dass in der That Dimethyloxalessigester vorlag, und nicht, was wohl möglich gewesen wäre, ein Methyläther des Methyloxyfumarsäureesters:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . O . CH_3 \\ \quad\quad CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . COOC_2H_5 \end{array}$$

Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Dimethyloxalessigester.

Wie die Einwirkung dieser Basen auf Oxalessigester und Methyloxalessigester eine ganz verschiedene ist[1]), so zeigt auch der Dimethyloxalessigester seinerseits wieder ein ganz anderes Verhalten. Er wird nach Art der Säurespaltung zerlegt unter Bildung von Oxamid bez. Oxanilid.

Versetzt man eine abgewogene Menge des Esters mit etwas mehr, als 3 Molekülen Ammoniak in alkoholischer Lösung und erhitzt im Rohr auf 100—110°, so scheidet sich Oxamid ab, das beim Erhitzen ohne zu schmelzen, theilweise sublimirt.

$C_2H_4O_2N_2$. Ber. C 27.2, H 4.5, N 31.8.
Gef. » 27.1, » 3.7, » 31.6.

Aus der vom Oxamid abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Eindampfen ein bei 125° unscharf schmelzender Körper aus, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter gereinigt werden konnte. Da das Isobuttersäureamid bei 128—129° schmilzt, so ist die Identität mit diesem naheliegend.

Anilin wirkt, in entsprechender Weise angewendet, erst bei 180—200° ein. Dann erhält man als Spaltungsproduct das bei 245° schmelzende Oxanilid in verhältnissmässig beträchtlicher Menge.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethyloxalessigester.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . C : N_2H . C_6H_5 \\ COOC_2H_5 . C(CH_3)_2 \end{array}$$

Der Ester bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, welches weder beim Erhitzen für sich, noch beim Kochen mit Eisessig in ein Pyrazolon übergeht. Gleiche Moleküle Ester und Phenylhydrazin wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu gelblich-weissen Krystallen, die aus Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunkt lag bei 90—91°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde durch einen Tropfen Eisenchloridlösung intensiv violet gefärbt.

$C_{16}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 62.7, H 7.2, N 9.2.
Gef. » 62.5, » 7.5, » 9.6.

[1]) Vergl. W. Wislicenus und K. Spiro, diese Berichte 22, 3351; W. Wislicenus und W. Beckh, diese Berichte 28, 789; Ann. d. Chem. 295, 339; sowie gegenwärtige Abhandlung weiter oben.

Nach dem Schmelzen in einem auf 200° erhitzen Oelbade wurde der Körper unverändert zurückgewonnen, er scheint also wenig geneigt zu sein, unter Alkoholabspaltung in ein Pyrazolon überzugehen.

Die Existenz des Dimethyloxalessigesters ist somit durch die Versuche zur Genüge bewiesen, wenn er auch zur Zeit ein sehr schwer zugänglicher Körper ist.

34. M. Hahn: Das proteolytische Enzym des Hefepresssaftes.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bereits in seiner zweiten Mittheilung hatte E. Buchner angeführt, dass es mir gelungen sei, in dem nach unserer Methode hergestellten Hefepresssaft ein eiweisslösendes Enzym festzustellen. Man kann sich, wie dort bereits angegeben, in einfacher Weise von der Anwesenheit eines solchen Enzyms überzeugen, wenn man einige Cubikcentimeter Hefepresssaft, mit einigen Tropfen Chloroform oder einem anderen Antisepticum versetzt, auf eine hohe Schicht von starrer Carbolgelatine in einem Reagenzglase giesst. Nach 24 Stunden ist bereits eine deutliche Lösung der Gelatine bemerkbar, nach einigen Tagen ist die ganze Gelatineschicht verflüssigt. Eine Mitwirkung von lebenden Mikroorganismen ist durch das Verfahren ausgeschlossen. Diese Beobachtung ist zwar insofern von Wichtigkeit, als dadurch ein genaueres Studium der Eigenschaften und der Thätigkeit dieses eiweisslösenden Enzyms in einer klaren Lösung ermöglicht wird, sie ist aber insofern nicht überraschend, als einerseits Untersuchungen über die Autodigestion der Hefezellen (Schützenberger, Salkowski) vorlagen, andererseits, wie aus dem Referate H. Will's[1]) hervorgeht, den Fachmännern das Auftreten von proteolytischen Enzymen in Hefereinculturen bekannt war.

R. Neumeister führt aber in seiner neuesten Publication[2]) dagegen an, dass es Dr. Hjort, der unter seiner Leitung arbeitete, nicht gelungen sei, durch feines Zerreiben von kräftig wirksamen Hefezellen mittelst Quarzsand und nachfolgendes Auspressen einen Extract zu erhalten, der irgendwelche peptische Wirkung äusserte.

Zu unseren Versuchen wurde im Allgemeinen dieselbe Presshefe benutzt, wie sie E. Buchner zum Studium der Gährungswirkungen des Hefepresssaftes verwandt hat, und man könnte annehmen, dass auch das proteolytische Enzym nur bei einer bestimmten Beschaffenheit der Hefe, einem besonderen physiologischen Zustande derselben, im Presssafte anzutreffen sei. Hiergegen sprechen aber vor Allem

[1]) Centralbl. f. Bakteriologie 1896, Abth. II, S. 92.

[2]) Diese Berichte 30, 2965.

die ausgedehnten Versuche Salkowski's über die Autodigestion der Hefe[1]), die bereits 1889 und 1890 publicirt wurden und anscheinend mit verschiedenem Hefematerial angestellt wurden. Ferner ist es uns auch gelungen, aus 2 verschiedenen Arten von Getreidepresshefe einen Presssaft zu gewinnen, der zwar nur schwache Gährwirkung äusserte, aber die proteolytischen Eigenschaften in hohem Maasse besass. Sodann konnten wir auch aus Tuberkel- und Typhus-Bacillen mittelst der Pressmethode eiweisshaltige Flüssigkeiten erhalten, welche gleichfalls Selbstverdauung zeigten, wenn auch in viel geringerem Maasse, als der Presssaft aus Hefezellen. Von diesen Mikroorganismen war es aber bisher nicht bekannt, dass sie eiweisslösende Enzyme enthalten.

Durch derartige Beobachtungen, sowie u. A. durch die bekannten Untersuchungen Schulze's[2]) über den Umsatz der Eiweissstoffe in der lebenden Zelle wird man zu der Annahme gedrängt, dass derartige eiweisslösende Enzyme in der Pflanzenzelle eine weite Verbreitung haben. Dass es sich bei dem Hefepresssaft um eine Protoplasmawirkung handeln kann, wird schon durch die von uns beobachtete Thatsache unwahrscheinlich, dass die Eiweisslösung auch noch bei 24-stündiger Digestion bei 50° im Hefepresssafte vor sich geht.

Für die thierischen Zellen nimmt Neumeister[3]) dagegen an, dass die cellulare Verdauung ohne Enzyme, lediglich durch eine eigenartige Thätigkeit des lebenden Protoplasmas zu Stande kommt. Die einer solchen Annahme entgegenstehenden Versuche Salkowski's über die Autodigestion der Organe[4]) sucht Neumeister durch eine Resorption von Zymogen, das aus Pancreas und Speicheldrüsen stammt, zu erklären. Wir möchten uns die Untersuchung von Pflanzenzellen und thierischen Geweben, vor allem drüsigen Organen, nach dieser Richtung und mittelst der Pressmethode zunächst vorbehalten.

Für den Misserfolg Hjort's fehlt mir zunächst jede Erklärung. Man könnte nur annehmen, dass entweder die Menge des angewandten Materials oder aber die Intensität und Dauer der Zerreibung oder der zum Auspressen benutzte Druck nicht genügt haben. Dass es mit unserem Verfahren und bei Benutzung unserer Presshefe gelingt, einen Pressaft zu erhalten, der proteolytisch wirkt, werden die nachstehend veröffentlichten, von Hrn. Geret und mir angestellten Versuchsreihen darthun.

Hygienisches Institut der Universität München.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13, S. 506 u. Zeitschr. f. klin. Medicin Bd. 17, Suppl. S. 77.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 24, S. 18.

[3]) Lehrb. d. physiol. Chem. S. 137.

[4]) Zeitschr. f. klin. Med. u. a. O.

35. L. Geret und M. Hahn: Zum Nachweis des im Hefepresssaft enthaltenen proteolytischen Enzyms.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Mittelst der Pressmethode erhält man aus der Hefe — die benutzte Hefe stammte im Allgemeinen aus der gleichen Quelle, wie die von E. Buchner verwandte — eine opalescirende Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Filtration durch mit Kieselguhr gedichtete Papierfilter nur noch vereinzelte Hefezellen enthält. Wird die zunächst sauer reagirende Flüssigkeit mit Chloroform versetzt und sodann bei 37° im Thermostaten digerirt, so entsteht schon in wenigen Stunden ein starker Niederschlag, der sich bei ruhigem Stehen bald zu Boden senkt und zum grössten Theile aus Eiweiss besteht. Diese Fällung beruht z. Th. auf den Spaltungen und Umsetzungen, die in der Flüssigkeit vor sich gehen, z. Th. ist sie wohl aber auch durch das Chloroform hervorgerufen. Schon nach circa 2 Tagen bemerkt man eine deutliche Verminderung dieses Niederschlages, die rasch fortschreitet, sodass nach 4—5 Tagen die Flüssigkeit wieder klar wird. Ein geringer Niederschlag bleibt allerdings bestehen und nimmt sodann nach einigen Wochen wieder etwas zu. Untersucht man das Sediment am 6. bis 8. Tage, so bemerkt man darin in der Regel schon Krystallbüschel, welche die charakteristische Form des Tyrosins zeigen. Nach 2—4 Wochen erhält man bei der Filtration schon grössere Mengen derartiger Krystalle, welche die Hofmann'sche Reaction geben. Dampft man die Flüssigkeit ein, so erhält man einen dichten Krystallbrei, aus dem leicht grosse Mengen von Leucin isolirt werden können. Es tritt in der charakteristischen Kugelform auf, konnte in Leucinkupfer übergeführt werden und liess sich in den bekannten flockig-wolligen Massen sublimiren. Albumosen treten während des ganzen Spaltungsprocesses nur vorübergehend auf, echtes Pepton nachzuweisen ist uns vorläufig nicht gelungen. Das Verhalten der Xanthinkörper, des Phosphors und Schwefels der Eiweisskörper, sowie der stickstofffreien Körper wird gegenwärtig von uns noch näher untersucht. Der Phosphor wird schon in den ersten 24 Stunden der Digestion des Presssaftes zum grössten Theil aus dem Nucleoalbumin abgespalten. Der Schwefel, von dem nur sehr geringe Mengen im Presssafte enthalten sind, scheint zum grössten Theile in Schwefelsäure überzugehen.

Zunächst seien hier nur einige Untersuchungsreihen angeführt, welche das Verschwinden des coagulirbaren Eiweisses und die Zunahme des Stickstoffs im Filtrat für den bei 37° digerirten Presssaft darthun. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass

von einer grösseren Quantität des Hefepresssaftes, der dauernd bei 37° gehalten wurde, in verschiedenen Zwischenräumen nach gutem Durchschütteln Proben entnommen wurden. In einer Probe wurde der Trockenrückstand (nach Trocknung bei 100°) und der Aschengehalt bestimmt. In einer anderen Portion wurde dann durch Aufkochen unter Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung und Essigsäure das Eiweiss coagulirt, abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und gewogen.

In zwei Reihen wurde auch noch in dem gewogenen Coagulat der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Nach 6—8 Tagen enthält freilich die Flüssigkeit kaum noch coagulirbares Eiweiss, der Niederschlag besteht vielmehr grösstentheils aus Leucin und Tyrosin und nur um vergleichbare Resultate zu gewinnen, wurde das gleiche Verfahren weiter angewendet. In einer dritten Portion wurde, nachdem sie gleichfalls durch Kochen etc. vom coagulirbaren Eiweiss befreit war, der Stickstoffgehalt eines abgemessenen Theiles des Filtrates bestimmt. Eine vierte Portion diente zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs. Die Sterilität der Flüssigkeit wurde selbstverständlich wiederholt durch anaërobe und aërobe Cultur controllirt.

I. Versuchsreihe: Hefepresssaft vom 13/7.

In Procenten der Flüssigkeit

Datum	Coagulat gewogen	Stickstoff des Filtrates	Bemerkungen
13/7.	4.15	0.398	frisch
17/7.	0.165	1.03	nach 4 Tagen
19/7.	0.05	0.98	nach 6 Tagen

II. Versuchsreihe: Hefepresssaft vom 20/10.

In Procenten der Flüssigkeit

Datum	Gesammt-Rückstand	Gesammt-Stickstoff	Coagulat gewogen	Coagulat-Stickstoff	Filtrat-Stickstoff	Bemerkungen
20/10.	9.3	1.03	4.38	0.64	0.42	frisch
21/10.	—	—	1.43	0.19	0.85	nach 1 Tag
26/10.	—	—	0.14	0.02	1.03	nach 6 Tagen

III. Versuchsreihe: Hefepresssaft vom 4/11.

Datum	In Procenten der Flüssigkeit						Bemerkungen
	Gesammt-Rückstand	Gesammt-Asche	Gesammt-Stickstoff	Coagulat gewogen	Coagulat Stickstoff	Filtrat-Stickstoff	
4/11.	12.12	1.82	1.44	5.99	0.93	0.52	frisch
5/11.	—	—	—	1.87	0.25	1.19	nach 1 Tag
6/11.	—	—	—	0.5	0.05	1.40	nach 2 Tagen
8/11.	—	—	—	0.28	0.025	1.42	(Sediment ungeformt, kein Leucin oder Tyrosin mikroskopisch nachweisbar) nach 4 Tagen
10/11.	—	—	—	0.21	0.02	1.44	9/10. Saft trübe, steril 10/11. Tyrosinbüschel im Sediment nach 6 Tagen
4/12.	—	—	1.44	—	0.16	1.26	nach 30 Tagen

Die gleichen Resultate bezüglich der Abnahme des Coagulats gaben uns Presssäfte, die aus 2 verschiedenen Getreidehefen gewonnen waren und nur schwache Gährwirkung zeigten.

	Coagulat in Procenten	
	vor der Digestion	nach 20-stündiger Digestion bei 37°
1. Presssaft aus Hefe Lechner	2.72	0.87
2. Presssaft aus Hefe Wieninger	3.4	0.69

Die günstigste Temperatur für die Digestion scheint zwischen 37° und 50° zu liegen.

	Coagulat in Procenten	
	vor der Digestion	nach 20-stündiger Digestion bei 37°
1. bei +3 bis +7°	2.72	2.57
2. bei +22°	4.71	3.98
3. bei +37°	4.71	2.71
4. bei +48°	4.71	2.42

Die Vernichtung des Enzyms erfolgt, wenn der Presssaft eine Stunde lang auf 60° erhitzt wird. Die nachfolgende Digestion bei 37° lässt erkennen, dass sodann keine Verminderung des Coagulats mehr eintritt.

nach 1-stündigem Erhitzen auf	Coagulat in Procenten	
	vor der Digestion	nach 20-stündiger Digestion bei 37°
1. 50°	3.4	1.36
2. 55°	3.4	1.99
3. 60°	3.4	3.36
4. nicht erhitzte Controllprobe zu 1—3	3.4	0.69
5. 65°	2.72	2.57
6. nicht erhitzte Controllprobe zu 5	2.72	0.87

Hygienisches Institut der Universität München.

36. Robert Schiff: Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor Kurzem schrieb L. Knorr[1]) in seiner bemerkenswerthen Arbeit: »Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester«:

»Man wird annehmen dürfen, dass die flüssigen tautomeren Verbindungen, wie z. B. Acetessigester . . . . . Gemische der desmotropen Formen darstellen. Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niederen Temperaturen gelingen.«

Folgende Ueberlegungen haben mir den Weg gezeigt, die Ausscheidung der einzelnen Formen aus diesen Gemischen mittelst chemischer Eingriffe in einfacher Weise auszuführen.

Nehmen wir an, Acetessigester sei bei mittlerer Temperatur ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch ungefähr gleicher Mengen von Keto- und Enol-Formen. Physikalische Beobachtungen lassen uns annehmen, dass bei bedeutenden Temperaturänderungen sich die Gleichgewichtslage nach der einen oder der andern Seite hin verschieben kann.

Bringt man zu dem Ester kleine Mengen einer Substanz, welche nur auf die eine der desmotropen Formen, z. B. die Ketoform, einwirkt (Phenylhydrazin, Hydroxylamin), so wird diese Form durch Umsetzung theilweise dem Gemische entzogen und der Gleichgewichtszustand gestört. In Folge dessen wird ein entsprechender Theil der

[1]) Diese Berichte 30, 2389.

Enolform zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes, der herrschenden Temperatur gemäss, sich ketisiren. Neue Mengen der reagirenden Substanz werden neue Störungen des Gleichgewichts zur Folge haben, welches letztere durch weitere Ketisirung der Enolform wiederhergestellt werden wird, und so muss das Spiel fortgehen bis (bei Gegenwart genügender Substanz) die ganze Menge des Esters sich in die Ketoform verwandelt und als solche reagirt haben wird.

Fast alle bekannten Reactionen des Acetessigesters gehen entweder nur mit der Ketoform (Amine, Hydrazine, Hydroxylamin, Aldehyde) oder nur mit der Enolform vor sich (Ringschliessungen, wie Pyridinsynthesen und ähnliche). Mit solchen Reactionen ist also an eine Scheidung oder Isolirung der beiden desmotropen Formen oder deren Derivate nicht zu denken, um so mehr, als die Reaction selbst bei ihrem Fortschreiten die allmähliche Totalumwandlung der einen Form in die andere hervorruft.

Eine Scheidung dieser Formen wird nur mittelst solcher Reactionen möglich sein, welche sich in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit mit beiden desmotropen Formen abspielen können und von solchen Reactionen sind mir augenblicklich nur zwei bekannt:

1. Anlagerung von Benzalanilin und ähnlichen Basen an Acetessigester, welche ich[1]) voriges Jahr beschrieb, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 \\ + C_6H_5 . CH : N . C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5 \end{array},$$

wo man natürlich ohne Aenderung des Mechanismus der Reaction auch die Enolform substituiren kann.

2. Die von Hantzsch[2]) und von Knoevenagel[3]) untersuchte Verkettung zweier Moleküle Acetessigester durch ein Molekül eines Aldehyds, bei Gegenwart kleiner Mengen, besonders secundärer Aminbasen, wobei man z. B. zum Benzylidendiacetessigester gelangt:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ \qquad\quad > CH . C_6H_5 \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5 \\ \qquad\quad > CH . C_6H_5 . \\ CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5 \end{array}$$

Ueber letztere Reaction behalte ich mir vor, später zu berichten vorerst habe ich mich hauptsächlich mit der ersten beschäftigt.

Ist nun, wie oben angenommen, der Acetessigester bei mittlerer Temperatur ein im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch ungefähr gleicher Mengen von Keto- und von Enol-Form und lagert sich Benzylidenanilin in gleicher Weise sowohl an die Keto- als an die Enol-Form an, wobei jedoch nicht ausgeschlossen ist, dass die eine der beiden Formen unter gegebenen Versuchsbedingungen die bevorzugte sein kann, so kann man weiter erwarten, dass:

---

[1]) Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.

[2]) Diese Berichte 18, 2585. [3]) Ann. d. Chem. 281, 25.

1. bei Einwirkung gleichmolekularer Mengen von Benzalanilin und Acetessigester sich eine Keto-Enol-Mischform des Anlagerungsproductes bilden wird, während

2. bei Einwirkung von einem Molekulargewichte Benzylidenanilin auf zwei Molekulargewichte Acetessigester sich, da das Benzalanilin freie Wahl hat, ausschliesslich diejenige desmostrope Form des Additionsproductes bilden wird, welche unter den gegebenen Versuchsbedingungen vom Benzalanilin bevorzugt ist, und dass es vielleicht auch möglich sein mag, Versuchsbedingungen auszumitteln, unter welchen das Benzylidenanilin einmal die andere desmotrope Form des Ester ausschliesslich an sich ketten wird. Hiermit wäre alsdann die Scheidung der Formen gelungen.

Der Versuch hat nun in überraschender Weise die hier dargelegten Ueberlegungen und Schlussfolgerungen in jedem Punkte bestätigt.

Erstes Isomere.

Reibt man molekulare Mengen Acetessigester und Benzalanilin in einer mit Wasser gekühlten Schaale zusammen, so bildet sich ein dicker Syrup, welcher sich nach einigen Stunden in eine harte weisse krystallinische Masse verwandelt. Man löst auf dem Wasserbade in wenig Benzol und fügt nach dem Erkalten ein mehrfaches Volum Ligroïn hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Benzalanilinacetessigester in kugeligen weissen Krystallaggregaten aus. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt 93—95° ohne Zersetzung.

$C_{19}H_{21}NO_3$. Ber. C 73.31, H 6.75, N 4.50.
Gef. » 73.12, » 6.92, » 4.59.

Zweites Isomere.

Vermischt man, wie eben gesagt, ein Molekulargewicht Benzalanilin mit zwei Molekulargewichten Acetessigester, so bildet sich erst ein Syrup, später eine teigige, weisse, von Acetessigester durchtränkte Masse, welche nach 1—2 Tagen durch wiederholtes scharfes Abpressen zwischen Papier vom anhängenden Ester befreit und getrocknet und, wie oben gesagt, in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt wird. Schneeweisse, voluminöse Krystallmasse. Schmelzpunkt 103°. Bei der Reaction ist ein Molekulargewicht des Esters völlig intact geblieben; berücksichtigt man das, so ist die Ausbeute eine quantitative.

$C_{19}H_{21}NO_3$. Ber. C 73.31, H 6.75, N 4.50.
Gef. » 73.34, 73.40, 73.18, » 6.88, 6.69, 6.94, » 4.65.

Drittes Isomere.

Vermischt man, wie angegeben, ein Molekulargewicht Benzylidenanilin und zwei Molekulargewichte Acetessigester und setzt der Mischung ein Paar Tropfen (etwa 0.2 g) Piperidin zu, so erhält man nach

kurzer Zeit einen schön weissen, ziemlich harten Krystallkuchen, welcher beim Abpressen sehr viel freien Acetessigester an das Papier abgiebt. Die trockne Substanz wird wie oben in Benzol gelöst und mit Ligroïn ausgeschieden. Weisses, ziemlich compactes Krystallmehl. Schmelzpunkt, wenn ganz rein, 78° ohne Zersetzung. Auch hier ist die Hälfte des angewandten Esters nicht in Reaction eingetreten. Zieht man diese ab, so ist die Ausbeute eine quantitative.

$C_{19}H_{21}NO_3$. Ber. C 73.31, H 6.75, N 4.50.
Gef. » 73.29, 73.60, » 6.93, 6.95, » 4.60.

Es sind diese Substanzen somit die drei erwarteten Isomeren, bei 78°, bei 95° und bei 103° schmelzend.

Die Körper sind optisch inactiv und haben alle drei bei der ebullioskopischen Bestimmung in Benzollösung genau gleiches Molekulargewicht. Sie sind bimolekular. Die gefundenen Werthe sind:

PM = 609. 628. 638. Berechnet 622 = 2 mal 311.

Ueber weitere, bei dieser Gelegenheit gemachte, sehr bemerkenswerthe Beobachtungen werde ich später ausführlich berichten.

Von den drei Isomeren ist, soweit ich die Sachlage vorerst beurtheilen kann, das bei 78° schmelzende die Ketoform, das bei 103° schmelzende die Enolform und das bei 95° schmelzende die Keto-Enol-Mischform. Letztere lässt sich leicht synthetisch erhalten durch Umkrystallisiren eines Gemenges der bei 78° und 103° schmelzenden Isomeren.

Die Mischform 95° stellt einen Gleichgewichtszustand dar, welcher sowohl durch theilweise Enolisirung der bei 78° schmelzenden Ketoform, als auch durch theilweise Ketisirung der bei 103° schmelzenden Enolform leicht zu erreichen ist. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünntem, etwa 30-procentigem Weingeist, oder mit verdünntem Methylalkohol, oder durch häufiges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Weingeist, oder durch längeres Erwärmen über den Schmelzpunkt wird sowohl das bei 78° als auch das bei 103° schmelzende Isomere in das bei 93—95° schmelzende, dem Keto-Enol-Gleichgewichtszustande entsprechende Isomere umgewandelt, während eine umgekehrte Verwandlung unter keinen Umständen möglich gewesen ist.

Mit ca. 35—40-procentigem Alkohol und etwas Eisenchlorid geschüttelt, giebt die Mischform 95° sowohl, als auch die Enolform 103° rasch tief kirschrothe Färbung, während unter denselben Bedingungen die Ketoform 78° oft stundenlang gelb oder orange bleibt und sich nur langsam, wohl durch Enolisation, röthet. Concentrirter Alkohol scheint die Enolisation zu begünstigen und giebt ziemlich rasch die rothe Färbung. Kaustische und kohlensaure Alkalilösungen benetzen die Ketoform 78° nicht, wohl aber die Enolform 103°, welche aufgeschwämmt und zum Theil auch gelöst wird.

Die drei reinen Verbindungen sind übrigens im festen Zustande, besonders bei Ausschluss directen Sonnenlichtes, sehr beständig und können beliebig lange aufbewahrt werden.

Die refractometrische Untersuchung der Isomeren in Benzollösung hat der grossen Molekulargewichte halber und wegen der complicirenden Gegenwart der zwei Phenylgruppen leider keine Aussicht auf Erfolg und wurde unterlassen. Das hier nur kurz Skizzirte wird später ausführlich und im Zusammenhang mit anderen, verwandten Untersuchungen mitgetheilt werden; einstweilen aber kann ich nicht umhin, Hrn. Dr. M. Betti, dessen Unterstützung bei diesen Arbeiten mir sehr werthvoll war, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Pisa, 30. Januar 1898.

37. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

In dieser Mittheilung sind einige quantitative Versuche über die Gährkraft des Hefepresssaftes, ausgeführt in den letzten Monaten, beschrieben (s. Tab. IX), welche mehrfach bedeutend höhere Zahlen ergaben als früher. Offenbar ist die Winterszeit besonders günstig zur Gewinnung stark wirksamen Saftes. Gleichzeitig zeigen diese Untersuchungen abermals den förderlichen Einfluss von geringen Potasche- und Kaliummetarsenit-Zusätzen[1]). Zwei Controllversuche, angestellt mit durch Lagern unwirksam gewordenem Hefepresssaft ohne Arsenitzusatz, beweisen auch hier, dass die gewählten Bedingungen (27-procentige Zuckerlösung, 12—14°) eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Thätigkeit im Presssaft anwesender Mikroorganismen innerhalb der ersten vierzig Stunden selbst ohne Zugabe von Arsenit ausschliessen.

Ueber die Gährkraft von filtrirtem Hefepresssaft liegen jetzt auch quantitative Experimente vor (Tab. X—XII); dieselben zeigen zum Theil eine sehr starke Abnahme der Gährwirkung, wahrscheinlich je nach Qualität der einzelnen Filtrirkerzen und je nach der Menge des Filtrates. Das konnte nicht anders erwartet werden. Hat doch Sirotinin, in C. Flügge's Institut zu Breslau, beim Filtriren von Pepton- und von Pepsin-Lösungen durch Pasteur'sche Porcellankerzen die ersten 15 ccm des Filtrates überhaupt frei von diesen

[1]) Diese Berichte 30, 2678.

Substanzen gefunden[1]); hat doch C. J. Martin[2]) beim Filtriren durch Chamberland-Kerzen, deren Poren mittels Kieselsäureniederschlages verengert waren, beobachtet, dass Eiereiweiss, Serumglobulin, Hämoglobin, Glycogen u. s. w. zurückbleiben, während Zucker, Krystalloïde etc. hindurchgehen. Wenn also die wirksame Substanz im Presssaft sich ähnlich complicirteren Eiweissstoffen verhält, wird es nur von der Dichte des Filters und von der Menge des Filtrates (Sirotinin) abhängen, ob beim Filtriren die Gährkraft völlig oder theilweise verschwindet; Presssaft von überhaupt geringer Wirkung wird dieselbe leicht vollständig einbüssen. Wie übrigens die Versuche 71 und 74 zeigen, sind günstigere Resultate zu erzielen, wenn man den Presssaft zunächst eine Kieselguhr- und dann erst die Chamberland-Biscuitporcellan-Kerze passiren lässt; in dem grobmaschigen Filter werden alle grösseren Plasmaklümpchen, Membranstücke und Körnchen zurückgehalten, welche bei directem Filtriren die feinen Poren des Biscuitporcellans verstopfen würden. Durch weitere Versuche soll noch festgestellt werden, ob nicht durch fractionirtes Auffangen der Filtrate besonders günstige Ergebnisse zu erzielen sind.

Entgegnung an Hrn. A. Stavenhagen.

Da A. Stavenhagen die Polemik ohne neues experimentelles Material fortgesetzt hat[3]), ist es nöthig, seine erste Mittheilung[4]) eingehend zu beleuchten.

S. 2422. »Bedenken erregte«, bei Hrn. St., »dass der zu den Gährversuchen verwendete Hefepresssaft sich auf Peptongelatine niemals steril erwies, sondern in 1 ccm ca. 50—100 Keime enthielt.« Diese Bedenken sind überflüssig, denn 1. ergab diese Colonienzahl nicht der verwendete Hefepresssaft, sondern wie S. 123 zu lesen ist, die Versuchsflüssigkeit nach dreitägiger Gährdauer bei Unterbrechung des Versuches, 2. angenommen, es würden von Beginn des Versuches an in 1 ccm 100 Bacterien und (wie durch Würzegelatineplatten besonders ermittelt) 4 Sprosspilze vorhanden gewesen sein, also ohne Berücksichtigung der Vermehrung dieser Organismen während des Versuches, so sind in 40 ccm 4000 Bacterien und 160 Sprosshefezellen. 40 ccm Presssaft liefern nun innerhalb drei Tagen (Tab. V, diese Berichte 30, 2676) mehr als 1 g Kohlendioxyd; diese Menge kann unmöglich von 4000 Bacterien und 160 Sprosshefezellen geliefert

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 4 (1888), 288. Erst nach Filtriren von 45 ccm, »wenn das Filter mit der Lösung gesättigt ist«, resultirt ein Filtrat vom ursprünglichen Gehalt.

[2]) Journ. of Physiology 20 (1896), 364.

[3]) Diese Berichte 30, 2963.

[4]) Diese Berichte 30, 2422.

werden. 3. Die Versuche 30 (S. 2676) und 63 sowie 64 (Tab. IX) beweisen, dass die im Presssaft zufällig vorhandenen Organismen, unter den eingehaltenen Bedingungen selbst ohne Arsenitzusatz für die ersten 40 Stunden keine das Resultat beeinträchtigende Kohlendioxydentwickelung zu bewirken vermögen.

»Die Filtrationsversuche durch sterilisirte Berkefeld-Filter erschienen mir ebensowenig einwandsfrei, da mir die unsichere Wirkung der Berkefeld'schen Kieselguhrfilter . . . . . bekannt war und die eigenartige Sporenbildung der Hefe besondere Schwierigkeiten verursachen musste.« Es ist nicht gesagt worden, dass Berkefeld-Filter vollkommen sterile Filtrate liefern, denn S. 119 heisst es ausdrücklich: »welches sicher alle Hefezellen zurückhält«; diese Behauptung wird auch jetzt noch aufrecht erhalten. Was aber »die eigenartige Sporenbildung der Hefe« betrifft, womit die geringere Grösse der Ascosporen gegenüber den vegetativen Hefezellen gemeint ist, so kann dieselbe hier keine besonderen Schwierigkeiten verursachen; denn Sporen kommen in Presshefe, hergestellt aus untergähriger Bierhefe, niemals vor, überhaupt niemals im Brauereibetrieb.

S. 2423. »Sterile Lösungen von Trauben- und Milch-Zucker zeigten mit Hefepresssaft . . . . . keine Spur von Kohlensäureentwickelung«. Die Versuche mit Milchzucker hätte Herr St. sich füglich sparen können, denn es musste ihm bekannt sein, dass derselbe von gewöhnlicher Bierhefe niemals vergohren wird und für Hefepresssaft wurde dasselbe veröffentlicht (S. 118). »Wenn auch, wie Firotini (der Name lautet richtig Sirotinin) 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 vollsten Gegensatz stände, nicht eher möglich, als bis bei diesen Versuchen die Mitwirkung irgend welcher Mikroorganismen vollständig ausgeschlossen ist.« Ueber Sirotinin's Versuche ist schon oben berichtet. Was aber Pasteur's Theorie betrifft, so können neue Experimentalthatsachen durch ältere Theorien nicht widerlegt werden. Der Beweis einer zellenfreien Gährung ist übrigens, wie auch M. E. Duclaux[1]) hervorhebt, gar kein »Umstand«, welcher sich mit den Anschauungen von Pasteur im vollsten Gegensatz befindet. Die Theorie des berühmten Franzosen besteht aus einem physiologischen Theil: Gährung ist Leben ohne Sauerstoff, d. h. die Gährungsorganismen gewinnen durch den Gährungsvorgang jenen Kraftvorrath, welcher den übrigen Lebewesen durch den Athmungsprocess zugeht; und einer gährungschemischen Hälfte: Keine Gährung

[1]) Ann. Institut Pasteur 11, 348.

ohne Organismen. Am ersten Satze ändert die Entdeckung der Zymase absolut nichts, am zweiten bedarf es nur einer Modification: Keine Gährung ohne Zymase, welche in Organismen gebildet wird. — Der von Hrn. St. geforderte vollständige Ausschluss von Mikroorganismen war bei den ersten Veröffentlichungen zwar nicht durch Filtration, aber schon durch Chloroformzusatz erreicht.

Auf etwaige weitere Bemerkungen des Hrn. St. wird eine Aeusserung nur erfolgen, wenn sich dieselben auf neues experimentelles Material stützen sollten.

Antwort an Frau Marie von Manasseïn.

Im vorletzten Heft dieser Berichte[1]) reclamirt Frau von Manasseïn für sich die Entdeckung, dass lebende Hefezellen zur alkoholischen Gährung nicht nöthig seien, auf Grund einer 1871 ausgeführten, uns schon länger bekannten Untersuchung[2]). Es ist nicht unsere Schuld, wenn unter diesen Umständen jetzt leider ausdrücklich constatirt werden muss: diese für die damalige Zeit verdienstliche Arbeit beweist wohl, dass die Verfasserin subjectiv von der Existenz eines Gährungsenzymes überzeugt war, wie schon vor ihr M. Traube (1858) und M. Berthelot[3]) (1860); es fehlt aber der objective Beweis für die Richtigkeit der Annahme, welcher allerdings bei dem Stand der Kenntnisse und Methodik zu jener Zeit kaum beigebracht werden konnte. Diese Sachlage ergiebt sich aus Folgendem:

1. Die Versuche der Verfasserin sind fast alle so ausgeführt, dass trocken erhitzte oder ausgekochte Presshefe mit ausgekochter, 10-procentiger Zuckerlösung 2—56 Tage stehen blieb; dann wurde abdestillirt und im Destillat mit der ungemein empfindlichen Jodoformreaction auf Alkohol geprüft. Heute ist längst erwiesen, dass 10 Minuten langes Auskochen zum Sterilisiren einer Zuckerlösung nimmermehr genügt. In der That ergab die mikroskopische Untersuchung bei Abschluss der Versuche die Anwesenheit von »punktförmigen Gebilden und unmessbaren Körnchen«, was damals als unbedenklich galt Man wusste offenbar noch nichts von Mikrokokken, man wusste noch nicht, dass auch gewisse Spaltpilze Zucker unter Alkoholbildung vergähren.

2. Nach der Verfasserin zeigte lufttrockne Hefe, 3 Stunden 20 Minuten bis 308° erhitzt (3 Stunden 5 Minuten dauerte das Anwärmen, dann wurde ¼ Stunde auf 300—308° gehalten), wobei die

---

[1]) loc. cit. 30, 3061.

[2]) Julius Wiesner, Mikroskopische Untersuchungen, Stuttgart 1872, S. 116 ff.

[3]) Chimie organique, fondée sur la synthese. Paris 1860, II. 621, 654.

Zellen bis zur Unkenntlichkeit verkohlten[1]), und ebenso 45 Minuten lang gekochte Hefe[2]) noch Gährvermögen. Demnach müssen Versuchsfehler eingetreten sein, denn die Zymase wird bei einstündigem Erhitzen trockner Hefe auf 140—145° vernichtet[3]) und in wässriger Lösung durch Erwärmen auf 40—50° in einer Stunde schon wesentlich geschädigt[4]).

Ueber die Natur der Zymase.

Das wirksame Agens des Hefepresssaftes zeigt manche Unterschiede gegenüber den meisten Enzymen, z. B. dem Invertin[5]), worauf neuerdings R. Neumeister[6]) hinweist. Dagegen mehren sich die schon früher erwähnten Analogien mit der von E. Fischer und P. Lindner[7]) in Monilia candida entdeckten, den Rohrzucker hydrolysirenden Substanz, welche aus den Zellen durch Wasser nicht extrahirt und schon durch 24-stündiges Erwärmen auf 33° vernichtet wird (allerdings bei Gegenwart von etwas Toluol, das aber dabei kaum von Einfluss sein dürfte).

Ausführlichere Versuche haben ergeben, dass die Zymase durch Pergamentpapier, wenn überhaupt, so jedenfalls nur sehr langsam zu diffundiren vermag. Die frühere unrichtige Angabe über Dialysirbarkeit[8]) stützte sich auf eine ungenügende Versuchsanordnung; denn auch beim Einhängen eines mit Sodawasser gefüllten Pergamentpapierschlauches in 37-procentige Rohrzuckerlösung erscheinen auf dessen äusserer Oberfläche Kohlensäurebläschen. Offenbar geht die Kohlensäure in Wasser gelöst durch das Papier und wird aussen in Folge ihrer geringen Löslichkeit in concentrirten Zuckerlösungen ausgeschieden. Die neuen Versuche wurden so ausgeführt, dass je 80 ccm frischer Presssaft 17 Stunden lang bei 0° dialysirten in 2 cm hoher Schicht durch Pergamentpapier gegen 5 L destillirtes Wasser (No. 43 und 44 Tab. VIII), 5 L einer 0.75-procentigen Kochsalzlösung (No. 45 und 46) und 5 L Wasser, welchem 5 g K_2HPO_4, 2 g NaCl, 2 g $MgSO_4$ und 1 g $CaSO_4$ (No. 47 und 48) zugesetzt waren. Als Controlle blieben 80 ccm desselben Presssaftes 17 Stunden bei derselben Temperatur stehen (No. 49 und 50). Nach Unterbrechung der Dialyse wurden bei den verschiedenen Proben, nachdem

---

[1]) a. a. O. 124.
[2]) a. a. O. 127.
[3]) Diese Berichte 30, 1113.
[4]) a. a. O. 30, 119.
[5]) a. a. O. 30, 120, 1113.
[6]) Diese Berichte 30, 2964. Irrthümlich ist dort die Angabe, ein directer Beweis für die Anwesenheit von proteolytischen Enzymen im Presssaft sei noch nicht erbracht; einen solchen hat zuerst M. Hahn gegeben (diese Berichte 30, 1111).
[7]) Daselbst 28, 3037.
[8]) Daselbst 30, 119.

sie durch Zugabe von 1—3 ccm Wasser auf das gleiche Volum gebracht waren, die Gährkraft in der gewöhnlichen Weise in je zwei Parallelversuchen bestimmt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem Controllversuch konnte nicht festgestellt werden. Diese Beobachtungen sprechen hinsichtlich der Frage, ob die Gährung innerhalb oder ausserhalb der Hefezellen stattfindet, vielleicht zu Gunsten der ersteren Annahme.

Tabelle VIII [1]).

Gährkraft dialysirten Hefepresssaftes.

Je 40 ccm Saft, 16 g Rohrzucker, ohne Arsenit, 13—14°.

No.	Der Presssaft wurde dialysirt gegen 5 L	Kohlendioxyd in Gramm nach Stunden			
		7	24	31	48
43	Wasser	0.06	0.33	0.45	0.66
44		0.06	0.34	0.46	0.68
45	physiologische Kochsalzlösung	0.07	0.34	0.47	0.71
46		0.05	0.34	0.47	0.70
47	Lösung verschiedener Salze	0.07	0.33	0.46	0.68
48		0.06	0.32	0.45	0.67
49	Nicht dialysirt	0.08	0.39	0.52	0.79
50		0.07	0.36	0.50	0.76

Auffallend verschieden verhalten sich frischer Hefepresssaft und lebende Hefezellen gegenüber Glykogen. Nach Alfred Koch und Hans Hosaeus [2]) sind Frohberghefe, eine Presshefe und eine Bierhefe nicht im Stande, künstlich der Nährlösung zugesetztes Glykogen zu vergähren. Füllt man dagegen ein auf einer Seite geschlossenes U-Röhrchen mit einer 4-procentigen Lösung von Glykogen in wirksamem Hefepresssaft, so ist bei Zimmertemperatur nach 15 Stunden der eine Schenkel voll Gas. Ein zweiter, mit anderem Hefepresssaft durchgeführter Versuch ergab das gleiche Resultat; zur Controlle wurden zu 2.5 ccm altem, unwirksam gewordenem Presssaft und 2.5 ccm Wasser 0.2 g Glykogen und 0.2 g derselben frischen Presshefe gefügt, von welcher die Hauptmenge zur Herstellung des Presssaftes verwendet wurde: das U-Röhrchen blieb im Controllversuch bei Zimmertemperatur nach 2 Tagen ohne Gasentwickelung. Hieraus ergiebt sich, wie auch schon Koch und Hosaeus gefolgert haben, dass die Hefe kein in die umgebende Flüssigkeit diffundirendes Enzym besitzt, welches aus Glykogen gährungsfähigen, diffusiblen Zucker erzeugt. Glykogen selbst diosmirt aber offenbar durch die Zellmembran der Hefe nicht, sonst könnte Presssaft sich nicht anders verhalten, als die Hefezellen. Das

[1]) Die Tabelle I—VII siehe diese Berichte 30, 2674 ff.

[2]) Centralbl. Bact. 16, 145.

Glykogen hydrolysirende Agens ist offenbar innerhalb der Zellen festgehalten und nicht extrahirbar. In welchen Beziehungen diese Substanz zur Zymase steht, ob sie etwa mit dieser identisch ist, darüber lässt sich vorläufig nicht urtheilen.

Tabelle IX.

Einfluss von Potasche- und Arsenit-Zusatz auf die Gährkraft.

No.	Datum	Gehalt an As_2O_3 in pCt. (zugesetzt als AsO_2K)	Ausserdem Zusatz an K_2CO_3 in pCt.	Kohlendioxyd in Gramm nach Stunden				
				16	24	40	64 Kohlensäure-verdrängung ohne	64 Kohlensäure-verdrängung mit
51	30. XII.	2	—	0.59	0.67	0.69	—	—
52	»	2	0.6	0.83	0.91	0.93	—	—
53	»	—	—	0.17	0.26	0.42	—	—
54	3. I.	2	—	0.35	0.37	0.38	0.40	0.46
55	»	2	—	0.34	0.36	0.36	0.39	—
56	»	2	0.6	0.41	0.44	0.47	0.50	0.59
57	»	2	0.6	0.43	0.46	0.48	0.51	—
58	»	—	—	0.16	0.24	0.42	0.73	—
59	»	—	0.6	0.30	0.42	0.56	0.70	—
60	»	—	1.2	0.21	0.23	0.24	0.26	—
61	12. I	2	—	0.75	0.85	0.91	0.93	1.01
62	»	2	—	0.70	0.81	0.87	0.90	—
63	30. XII.	Controllversuche: alter unwirksamer Pressaft, ohne As_2O_3 ohne K_2CO_3		0.001	0.001	0.001	—	—
64	3. I.			0.002	0.002	0.002	0.013	—

Die Versuche der Tabelle IX sind alle mit 20 ccm Pressaft unter Zusatz von 8 g Saccharose ausgeführt; Temperatur 12—14°; das Arsentrioxyd wurde in soviel wässrigem Kaliumcarbonat gelöst, dass auf 1 Mol. As_2O_3 1 Mol. K_2CO_3 traf. Die Kohlensäure im Gasraume der Kölbchen wurde am Schlusse nur bei einigen ausgetrieben. Bei den Versuchen der Tabellen II—VII kamen je 40 ccm Pressaft zur Anwendung; die Menge musste diesmal bei Beibehaltung der Gefässgrösse reducirt werden, nachdem sich der Pressaft einigemale so wirksam erwiesen hatte, dass Ueberschäumen infolge zu starker Gasentwickelung eingetreten war. Der Zusatz geringer Mengen von überschüssiger Potasche bei 52, 56, 57 und 59 wirkt günstig; auch der Zusatz von Kaliummetarsenit ist förderlich wie sich beim Vergleiche von 51, 54 und 55 mit 53 und 58 ergiebt. Wahrscheinlich sind überhaupt geringe Salzzusätze vortheilhaft, was noch ermittelt werden soll. Die Gährkraft des Saftes vom 30. XII. und 12. I. war bei Anwesenheit von Arsenit viel grösser, als die vom 3. I.

Tabelle X.

Frischer und durch Biscuitporcellan filtrirter Hefepresssaft.

Je 40 ccm Saft, 16 g Saccharose, 2 pCt. As_2O_3 gelöst in überschüssigem K_2CO_3 wie früher (diese Berichte 30, 2673).

No.	Temperatur	Filter	Menge des Filtrates	Kohlendioxyd in g nach Stunden				
				16	24	40	48 Kohlendioxydverdrängung ohne	48 Kohlendioxydverdrängung mit
65	22°	nicht filtrirt	—	1.01	1.05	1.06	1.07	1.12
66	22°	Biscuitporcellan	50 ccm	0.12	0.15	0.18	0.19	0.24
67	13°	nicht filtrirt	—	übergeschäumt				
68	13°	Biscuitporcellan	35 ccm	0.01	0.02	0.04		

Beim Vergleich der Versuche 65 und 66 ergiebt sich als Folge des Filtrirens eine sehr wesentliche Abnahme der Gährwirkung; aber noch viel grösser ist dieser Unterschied zwischen den beiden folgenden Versuchen; der nicht filtrirte Presssaft von 67 war so wirksam, dass eine Bestimmung der Kohlendioxydzahlen durch Ueberschäumen vereitelt wurde; trotzdem zeigte Versuch 68 nur eine sehr geringe Gährwirkung, was durch die geringe Menge des Filtrats und vielleicht durch zufällig besondere Dichte der nicht immer gleichwerthigen Chamberland-Kerzen verursacht sein mag.

Tabelle XI.

Frischer und filtrirter Hefepresssaft ohne Arsenit.

No.	Filter	Menge des Filtrats	Chemische Untersuchung des Filtrats		Kohlendioxyd in g nach Stunden			
			Trockenrückstand (100°) in pCt.	Stickstoffgehalt in pCt.	16	40	64	112 mit CO_2-verdrängung
69	nicht filtrirt	—	11.485	1.19	0.33	0.82	1.23	2.08
70	Kieselguhrkerze	ca. 200 ccm	11.084	1.19	0.39	0.88	1.22	1.60
71	Kieselguhr- und hernach Biscuitporcellan	87 ccm	10.415	1.15	0.34	0.71	0.95	1.20

Tab. XII. Frischer und filtrirter Hefepresssaft mit Arsenit.

No.	Filter	Menge des Filtrats	Kohlendioxyd in g nach Stunden				
			16	40	64 Kohlendioxyd-verdrängung ohne	64 Kohlendioxyd-verdrängung mit	
72	nicht filtrirt	—	0.64	0.93	0.97	1.08	
73	Kieselguhrkerze	ca. 200 ccm	0.39	0.56	0.58	0.71	
74	erst Kieselguhr-, hernach Biscuitporcellankerze	87 ccm	0.40	0.57	0.60	0.71	

Die Tabellen X und XI geben vergleichende Versuche zwischen der Gährkräft desselben Presssaftes in frischem Zustande, dann nachdem er durch Kieselguhrkerze filtrirt und endlich nachdem der durch Kieselguhrkerze filtrirte Saft noch eine Biscuitporcellankerze passirt hatte. Bei Tabelle XI ist auch eine Trockenrückstand- und Stickstoffgehalts-Bestimmung des Presssaftes in den verschiedenen Stadien beigefügt. Die Temperatur war immer 12—14°; Versuche 69—71 sind ausgeführt ohne Arsenitzusatz mit je 40 ccm Saft und 16 g Saccharose, 72—74 unter Zusatz von 2 pCt. As_2O_3 und soviel K_2CO_3 das AsO_2K entstehen kann, mit je 20 ccm Saft und 8 g Saccharose. Bemerkt sei noch, dass bei Versuch 69 nach 112 Stunden deutliche Hefentrübung eingetreten war und bei 70 und 71 Rohrzucker sowie Kölbchen vor Eingiessen des filtrirten Saftes sterilisirt wurden. Die bakteriologische Untersuchung des Saftes nach den Filtrationen ergab:

Presssaft ℄ nach Filtration	Resultate der angelegten Culturen nach 3 Tagen							
	Bierwürze		Bierwürze-Agar		Fleischwasser-Agar		Bouillon	
	Aussaat	22°	Aussaat	22°	Aussaat	37°	Aussaat	37°
durch Kieselguhrkerze	1 ccm	keine Gährung	0.5 ccm	1 Hefecolonie, 1 Mycelpilzcolonie	0.5 ccm	2 Colonien	0.5 ccm	1. Tag klar 2. » getrübt
erst durch Kieselguhr-, hernach dch. Biscuitporcellan-Kerze	1 ccm	keine Gährung	0.5 ccm	steril	0.5 ccm	1 Oberflächencolonie	0.5 ccm	kein Wachsthum, klar

Tübingen und München, 28. Januar 1898.

38. O. Piloty: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Viele Jahre hindurch hat sich V. Meyer[1]) bemüht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitrosoverbindungen zu erhalten. Diese Versuche führten aber stets zu Isonitrosokörpern, d. h. überall da, wo man die Gruppe: CH . NO erwarten konnte, entstand der Complex: C:N.OH. Auf die Methingruppe[2]) wirkte salpetrige Säure entweder garnicht ein oder unter Einleitung complicirter Reactionen; so wurde z. B. C_6H_5 . CO . $CH(CH_3)$. C_6H_5 in Benzoësäure und Acetophenonoxim gespalten, auf $(C_6H_5)_2CH$. CN wirkte salpetrige Säure nur polymerisirend. V. Meyer[3]) kam deshalb zu der Ueberzeugung, dass in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthielten, bestehe. Er war deshalb lange Zeit geneigt, entgegen seiner früheren Ansicht darüber, auch seine Pseudonitrole und das von v. Baeyer[4]) entdeckte Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin nicht für wahre Nitrosokörper zu halten. In dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson II, S. 146 ist übrigens dieser Standpunkt wieder fallen gelassen worden, wie aus der Bezeichnung des Nitrosobenzols als wahre Nitrosoverbindung hervorgeht.

Inzwischen ist diese Auffassung V. Meyer's hinfällig geworden durch die Gewinnung einer allerdings bisher beschränkten Anzahl von Substanzen, welche unzweifelhaft als wahre Nitrosokörper angesehen werden müssen. v. Baeyer[5]) erhielt durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpineolacetat das Terpineolacetatnitrosochlorid und J. Thiele[6]) durch die Einwirkung desselben Reagenzes auf Tetramethyläthylen eine analoge wahre Nitrosoverbindung; Bamberger[7]) gelang es, das Nitrosobenzol in festem Zustand abzuscheiden. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen veranlassten v. Baeyer[8]), dieselben ebenso wie die Pseudonitrole V. Meyer's als wahre Nitrososubstanzen aufzufassen und damit, im Gegensatz zu V. Meyer, die Frage nach der Existenzfähigkeit wahrer Nitrosokörper im bejahenden Sinne zu entscheiden.

Unsere Kenntniss dieser interessanten Körperklasse ist indessen, wie man aus der obigen Darstellung ersieht, bisher auf eine geringe Zahl von Individuen beschränkt, und ganz besonders in der fetten Reihe

---

[1]) Diese Berichte 15, 3067; 16, 610. [2]) Ebenda 21, 1293.
[3]) Diese Berichte 21, 1293. [4]) Ebenda 7, 1638.
[5]) Diese Berichte 27, 445. [6]) Ebenda 27, 454.
[7]) Diese Berichte 27, 1182, 1274, 1553. [8]) Ebenda 28, 650.

bezieht sie sich auf wenige Substanzen, die ausserdem alle neben der Nitrosogruppe noch andere negative Substituenten enthalten.

Alle diese Substanzen haben das gemeinsame Merkmal, dass sie die Stickoxyd-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten, der keinen Wasserstoff mehr besitzt. Wohl[1]) und Bamberger[2]) fanden gleichzeitig, dass Phenylhydroxylamin durch Oxydationsmittel in Nitrosobenzol verwandelt werden kann. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Complex: C . NH . OH wird, wie ich[3]) gezeigt habe, die wahre Nitrosogruppe gebildet. Da nun nicht nur salpetrige Säure, sondern auch dieser letztere, ausserordentlich milde Eingriff in allen den Fällen zu Isonitrosoverbindungen führt, in welchen das mit Stickstoff verbundene Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthält, so muss aus der Gesammtheit dieser Thatsachen der Schluss gezogen werden, dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im Uebrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Es ist nun in der That gelungen, bei Verfolgung dieses Erfahrungssatzes eine Reihe wahrer Nitrosoverbindungen der fetten Reihe zu gewinnen, welche ausser der Gruppe nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und die deshalb von besonderem Interesse erscheinen.

Die ersten Früchte dieser Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Ruff unternahm, sind in der nachfolgenden Mittheilung enthalten. Am leichtesten zugänglich unter den Nitroverbindungen sind die von L. Henry gewonnenen Nitroalkohole; unsere Versuche gingen deshalb von diesen Substanzen aus. In dieser Mittheilung werden die Verbindungen

$$(CH_2 . O . COCH_3)_3C . NO,\ (CH_2 . O . COCH_3)_2(CH_3)C . NO$$
$$\text{und } (CH_2 . O . COCH_3)_2(CH_3 . CH_2) . C . NO$$

beschrieben werden.

Aus dem Umstand, dass die Nachbarschaft der NO-Gruppe mit Aethyl oder Methyl die Beständigkeit, sowie die Leichtigkeit der Bildung dieser Verbindungen keineswegs beeinträchtigt, glaube ich schliessen zu dürfen, dass jede Verbindung der Fettreihe, welche die Gruppe NH.OH oder NO_2 an ein sonst tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthält, in einen wahren Nitrosokörper verwandelt werden kann. Da solcher Verbindungen eine ziemlich grosse Anzahl bekannt ist, z. B. tertiäres Nitrobutan, Nitroamyl, Nitroisovaleriansäure und Homologe, Pseudonitrole, eine grosse Anzahl tertiärer Nitroalko-

---

[1]) Diese Berichte 27, 1435. [2]) Ebenda 27, 1553.
[3]) Diese Berichte 29, 1559.

hole, die Anlagerungsproducte von Blausäure an Ketoxime, so ist die Aussicht vorhanden, dass bald eine ganze Reihe solcher aliphatischer Nitrosoverbindungen bekannt sein wird.

Doch auch von einem anderen, als dem berührten Gesichtspunkt scheint es mir von Interesse, eine Methode zu finden, welche diese Körperklasse zu erschliessen im Stande wäre. Sollten sich nämlich die bei den aromatischen Nitrosokörpern gefundenen Reactionen auf diejenigen der fetten Reihe übertragen lassen, so müsste man auch fette Azokörper und wahre Diazoverbindungen erwarten dürfen. Diese Eventualitäten zu prüfen, habe ich bereits Versuche begonnen; dieselben sind jedoch noch nicht abgeschlossen, und ich möchte vorläufig nur die Methode veröffentlichen, die zu den einfachen Nitrosokörpern führte.

Jene Nitrosokörper zeigen, wie alle bisher bekannten Substanzen dieser Klasse, die Eigenschaft, in festem Zustand weiss, im flüssigen oder gelösten aber intensiv blau gefärbt zu sein, eine Eigenschaft, welche zur Erkennung wahrer Nitrosokörper benutzt werden kann und die V. Meyer zuerst bei den Pseudonitrolen beobachtet hat. Diese überaus merkwürdige Eigenthümlichkeit wird um so auffallender, da auch die farblose salpetrige Säure sich in der Kälte mit blauer Farbe in Wasser löst.

Man könnte vielleicht auf den Gedanken kommen, die salpetrige Säure als das Oxim des Sauerstoffmoleküls und dementsprechend die Nitrosokörper als Analoge, in welchen die Gruppe OH durch organische Radicale ersetzt ist, aufzufassen und die Verschiedenheit im geschmolzenen und festen Zustand bei diesen Substanzen im Sinne der Hantzsch'schen Anschauungen auf sterische Ursachen zurückzuführen. Jedoch viel plausibler scheint es mir, dieses Verhalten der Nitrosokörper mit den Dissociationserscheinungen bei den Gasen in vergleichenden Zusammenhang zu bringen und anzunehmen, dass bei jenen Körpern eine Analogie statt hat mit z. B. dem Stickstoffdioxyd NO_2, das im flüssigen und gelösten Zustand blau, im festen aber weiss gefärbt ist. Namentlich ist dies wahrscheinlich, da van 't Hoff auch bei festen Körpern, den Doppelsalzen, solche Dissociationserscheinungen gefunden hat, die von einer bestimmten Umwandlungstemperatur sowohl als auch davon abhängig sind, ob die Salze sich in festem oder gelöstem Zustand befinden.

39. O. Piloty und O. Ruff: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Januar.)

Bei Gelegenheit unserer Versuche, von den tertiären Nitroverbindungen vom Typus $(CH_2.OH)_3C.NO_2$ zu den entsprechenden Hydroxylaminderivaten zu gelangen und beim Studium der letzteren selbst, haben wir fast immer die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction der Gruppe $:C.NO_2$ oder bei der Oxydation des Complexes $:C.NH.OH$ mehr oder weniger intensiv blau gefärbte Lösungen entstanden, deren Farbe beim Fortschritt der Operation allmählich wieder verschwand. Wir waren daher der Ueberzeugung, dass sich bei jenen Vorgängen intermediär Nitrosoverbindungen bildeten. In keinem Falle war es uns aber gelungen, jene Zwischenproducte zu isoliren.

Die Acetylderivate jener Nitroalkohole dagegen gestatteten ohne grosse Schwierigkeit die Isolirung einer Reihe echter Nitrosoverbinbindungen. Es sind, wie schon in der vorhergehenden Besprechung erwähnt wurde, eine Anzahl Nitrokörper und Hydroxylaminderivate auch anderer Typen zur Untersuchung herangezogen worden; jedoch möchten wir nicht zögern, das bisher schon Abgeschlossene mitzutheilen.

Im Folgenden werden die Verbindungen $(CH_2O.COCH_3)_3C.NO$ $(CH_3)(CH_2O.COCH_3)_2C.NO$ und $(CH_3.CH_2)(CH_2O.COCH_3)_2C.NO$ beschrieben werden. Es sind dies weisse Substanzen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand intensiv blaue Färbung annehmen. Sie sind unzerzetzt flüchtig und ihr Dampf besitzt einen stechenden senfölartigen Geruch. Mit Phenol und Schwefelsäure liefern sie Verbindungen, die in sehr verdünnter Lösung mit Alkali übersättigt, intensiv blaue bis violette Farben geben, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Liebermannschen Farbenreactionen zeigen. Es ist dies um so auffallender, als das Nitrosobenzol sowie die Nitrosochloride von v. Baeyer und J. Thiele diese Reaction nicht zeigen sollen.

Tertiäres Triacetyl-Nitroisobutylglycerin.
(Triacetyl-Methylol-2-nitro-2-propandiol-1.3).
$(CH_3CO.OCH_2)_3C.NO_2$.

10 g Nitroisobutylglycerin werden mit 30 g Essigsäureanhydrid erst einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach erfolgter Lösung $^1/_4$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid werden im Vacuum bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt; der

Rückstand erstarrt schnell zu einer harten Krystallmasse, die durch Aufstreichen auf Thon von anhaftendem Syrup möglichst befreit und aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man die Triacetylverbindung in harten, wohl charakterisirten, rhombischen Prismen, die bei 74—75° schmelzen. Dieselben lösen sich kaum in Wasser und Ligroïn, mehr in Aether, nicht schwierig in heissem Alkohol und ziemlich leicht in Eisessig und Benzol.

$C_{10}H_{15}O_8N$. Ber. C 43.32, H 5.42, N 5.05.
Gef. » 43.38, 43.46, » 5.54, 5.63, » 5.14.

Alle neutralen Reductionsmittel, ferner Zinkstaub und Eisessig oder Oxalsäure, führen diese Verbindung mehr oder weniger vollständig in das entsprechende Hydroxylaminderivat über, das sich als Oxalat isoliren lässt.

Oxalat des tertiären Triacetyl-Isobutyl-β-Hydroxylamins.
(Triacetyl-Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3-Oxalat.)
$(CH_3CO.OCH_2)_3C.NH.OH.(COOH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

10 g der Triacetylverbindung werden in 300 ccm Aether gelöst. Zu der Lösung fügt man 15 g Aluminiumamalgam und allmählich unter Umschütteln 10 ccm Wasser, sodass beständig lebhaftes Kochen des Aethers stattfindet. Wenn nach ca. 10 Minuten die Reaction beendet ist, giesst man die Flüssigkeit vom unveränderten Aluminiumamalgam ab, filtrirt und dampft sie im Vacuum auf etwa 50 ccm ein. Hierzu setzt man so lange ätherische Oxalsäurelösung, als dadurch noch eine Fällung hervorgebracht wird.

Es fällt ein Syrup aus, der zum weitaus grössten Theil aus dem gesuchten Oxalat, zum kleineren aus dem Oxalat des entsprechenden Amins besteht. Das erstere geht bei der Extraction mit etwa 50 ccm Essigester in Lösung und fällt beim Erkalten als Syrup wieder aus, der nach einigen Tagen fast völlig krystallisirt. Die Krystallkrusten werden auf Thon von anhaftendem Syrup befreit, in sehr wenig Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und 1—2-mal aus Essigester umkrystallisirt.

So erhält man das Oxalat in Form zarter Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester und Aether ziemlich schwierig löslich sind. Es schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei ca. 95°.

$C_{12}H_{19}O_{11}N + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 39.78, H 5.53, N 3.87.
Gef. » 39.87, » 5.65, » 4.17.

Für das Wasser ergaben sich nach ½-stündigem Trocknen bei 88—90° im Vacuum 2.62 pCt. (Theorie 2.42 pCt.); dabei blieb eine amorphe Masse, die nach Zusatz von etwas Wasser zwar wieder krystallisirte, aber erst nach einmaligem Umkrystallisiren den ursprünglichen Zersetzungspunkt wieder zeigte.

In dem Aluminiumhydroxydschlamm, den man bei der Reduction erhält, bleibt ein beträchtlicher Theil des Hydroxylaminderivates zurück, auch geht bei den verschiedenen Operationen zur Isolirung desselben aus der ätherischen Lösung viel verloren und lässt sich durch Eindampfen der Mutterlaugen nicht zurückgewinnen, da man dabei nur nicht krystallisirbare Syrupe erhält — daher beträgt die Ausbeute an Oxalat nur etwa 1.5—2 g. Wir haben deshalb, zum Zweck der Gewinnung des

Nitroso-triacetylisobutylglycerin,
(Triacetyl-Methylol-2-nitroso-2-propandiol)
$(CH_3CO.OCH_2)_2C.NO$,

auf die jedesmalige Isolirung des Hydroxylaminderivates verzichtet und zur Oxydation direct die bei der Reduction erhaltene ätherische Lösung mitsammt dem Aluminiumhydroxydschlamm verwendet. Dieselbe wird auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von 3 g Kaliumdichromat und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser im Scheidetrichter einige Augenblicke tüchtig geschüttelt. Die ätherische, jetzt intensiv blau gefärbte Lösung wird abgehoben, 2—3-mal mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Es hinterbleibt ein schön blau gefärbtes Oel, das nach kurzer Zeit vollständig erstarrt; die Krystalle werden von etwas anhaftendem Syrup durch Aufstreichen auf Thon befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute beträgt bis zu 60 pCt. der Theorie.

So erhält man ein schneeweisses und geruchloses Präparat, das sich in heissem Alkohol oder Aether wieder mit tiefblauer Farbe löst. Es schmilzt zunächst bei 73° (corr.) zu einer blauen Flüssigkeit, die sehr langsam wieder vollständig erstarrt. Sie zersetzt sich über 110°, ist mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig und besitzt im Dampfzustand einen äusserst stechenden Geruch.

Die Nitrosoverbindung löst sich etwas in Wasser, leicht in heissem Alkohol, nicht sehr schwierig in Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Sie krystallisirt in langen feinen Nadeln.

$C_{10}H_{15}NO_7$. Ber. C 45.98, H 5.75, N 5.36.
Gef. » 46.12, » 5.99, » 5.28.

Eine in Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ergab das Molekulargewicht 249 (Theorie 260).

Das Triacetylnitrosoisobutylglycerin ist verhältnissmässig sehr beständig. Durch kochendes Wasser wird es kaum verändert. Mit Salzsäure kurze Zeit erwärmt, verliert der Körper die beim Schmelzen auftretende blaue Farbe und geht unter Abspaltung von Essigsäure und etwas Formaldehyd, jedoch ohne Gasentwickelung, in eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung über, die wir bisher noch nicht krystallisirt erhalten haben.

Tertiäres Diacetyl-Nitropentandiol,
$(CH_2O . COCH_3)_2(CH_3 . CH_2)C . NO_2$.

Das von Pauwels[1]) beschriebene Nitropentandiol wird genau in der früher angegebenen Weise in das Acetat verwandelt. Das Reactionsproduct wird im Vacuum fractionirt destillirt. Der bei 168° und 22 mm destillirende Antheil ist das reine Diacetylderivat. Dasselbe ist eine farblose und geruchlose, dicke Flüssigkeit, welche bei —10° noch nicht erstarrte.

Sie mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und ist fast unlöslich in Wasser. Ausbeute quantitativ.

$C_9H_{15}NO_6$. Ber. C 46.35, H 6.44.
Gef. » 46.21, » 6.47.

Diacetyl-Nitrosopentandiol,
$(CH_2O . COCH_3)_2(CH_3 . CH_2)C . NO$.

Die Verwandlung des Nitrokörpers in die Nitrosoverbindung geschieht genau in derselben Weise, wie es bei der analogen Verbindung geschildert wurde. Die tiefblau gefärbte, ätherische Lösung wird 3-mal mit Wasser gewaschen und eingedampft. Es hinterbleibt ein blaues Oel, das bald völlig erstarrt. Die Krystallmasse wird aus Ligroïn umkrystallisirt. Ausbeute ca. 65 pCt. der Theorie.

Diese Nitrosoverbindung bildet farblose, zarte, schillernde, prismatische Blättchen, die bei 71—72° (corr.) zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und in Benzol, Essigester ziemlich leicht, schwieriger in Ligroïn und verdünntem Methylalkohol und kaum in kaltem Wasser löslich sind. Ihre Lösungen sind schön blau gefärbt; an und für sich geruchlos, ist sie mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig, desgleichen auch beim Erhitzen für sich, und besitzt dann einen eigenthümlich-stechenden Geruch, der dem des Nitrosobenzols sehr ähnlich ist.

$C_9H_{15}NO_5$. Ber. N 6.46. Gef. N 6.64.

Diacetyl-Nitrobutandiol (Diacetyl-Nitroisobutylglycol),
$(CH_3CO . OCH_2)_2 \begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix} > C . NO_2$.

Das von L. Henry beschriebene Nitroisobutylglykol wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid acetylirt, wie dies bei den vorhergehenden Verbindungen beschrieben wurde.

Das Reactionsproduct wird im Vacuum fractionirt destillirt. Bei 158° und 20 mm Druck geht die reine Verbindung über und erstarrt in der Vorlage schnell zu einer harten, aus derben langen Nadeln bestehenden Krystallmasse, die bei 27—28° schmelzen.

---

[1]) Bull. Acad. Belg. 34, 645.

Dieselben sind in Aether, Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in Ligroïn, kaum in Wasser.

$C_8H_{13}NO_6$. Ber. C 43.83, H 5.94.
Gef. » 43.76, » 5.98.

Durch Reduction in der oben beschriebenen Weise mit Aluminiumamalgam und durch darauf folgende Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (auf 10 g Acetylverbindung, 5 g Kaliumdichromat und 6 ccm Schwefelsäure und 300 ccm Wasser) erhält man daraus in befriedigender Ausbeute das

Diacetyl-Nitrosoisobutylglykol, $(CH_3CO.OCH_2)_2 \atop CH_3 \rangle C.NO$,

zunächst als blaues Oel, das aber in der Kälte bald vollständig krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man es in farblosen derben Nadeln, die bei 53° (corr.) schmelzen und sich mit blauer Farbe in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwieriger, in kaltem Wasser sehr wenig lösen.

Dieselben entwickeln beim Erhitzen einen intensiv stechenden Geruch, zersetzen sich aber über 140° unter Gasentwickelung, wobei die blaue Farbe verschwindet.

$C_8H_{13}NO_5$. Ber. N 6.90. Gef. N 7.00.

Anilin, Methylamin und ähnliche Basen lassen sich mit den beschriebenen Nitrosokörpern condensiren, ebenso Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin; jedoch sind diese Versuche noch nicht so weit abgeschlossen, dass sie zusammenhängend mitgetheilt werden könnten.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 19, S. 2954, Z. 14 v. u. lies: »van Geuns« statt »van Gams«.
Jahrgang 31, Heft 1, S. 15, Z. 8 v. u. lies: »54 mg« statt »5 mg«.
Jahrgang 31, Heft 1, S. 21, Z. 4 v. o. lies: »etwa« statt »etwas«.
Jahrgang 31, Heft 1, S. 21, Z. 18 v. u. lies: »dazu« statt »dann«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45|46

Sitzung vom 14. Februar 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass er wiederum die schmerzliche Pflicht zu erfüllen habe, den Tod eines Mitgliedes anzuzeigen. Am 28. Januar starb zu Heidelberg der Professor der Pharmakologie an der dortigen Universität

WOLDEMAR VON SCHROEDER,

den Chemikern namentlich durch seine wichtigen Untersuchungen über den Ort der Harnstoffbildung bekannt. Der Bitte, ihm ein Gedenkblatt in unseren »Berichten« zu widmen, hat sein langjähriger Assistent und Freund, Hr. Prof. Dr. R. Gottlieb in Heidelberg, durch die Einsendung des im Folgenden abgedruckten Nachrufes entsprochen:

»In W. von Schröder ist einer der bedeutendsten Vertreter der experimentellen Pharmakologie aus dem Leben geschieden. Schröder wandte sich diesem seinem späteren Lehrfache nach einer sehr erfolgreichen Thätigkeit auf dem Gebiete der physiologischen Chemie zu. Die folgenden Zeilen versuchen, besonders diese Leistungen seiner Lebensarbeit zu würdigen.

W. von Schröder wurde am 6. September 1850 zu Dorpat geboren. Sein Vater entstammte einer aus Norddeutschland eingewanderten Gelehrtenfamilie und war Director des Dorpater Gymnasiums. Der heranwachsende Sohn genoss eine Fülle von Anregungen in seinem Elternhause, in welchem die zu jener Zeit in seiner Vaterstadt so lebhaften literarischen und wissenschaftlichen Interessen mit Begeisterung gepflegt wurden. Gleich drei anderen Brüdern wandte sich Schröder, nach Absolvirung des von seinem Vater geleiteten Gymnasiums, den Naturwissenschaften zu und trat bald in das Laborato-

rium Carl Schmidt's ein, durch den damals die Chemie in Dorpat vorzüglich vertreten war. Unter Carl Schmidt, der ja selbst ein rastloser und peinlich genauer Analytiker war, und unter Lemberg's Leitung bildete sich Schröder dort zu dem sicheren Analytiker aus, als welcher er sich das ganze Leben bewährt hat. Seiner genauen Kritik analytischer Methoden und seinem Geschick bei deren Ausführung verdankte Schröder später zum nicht geringen Theile seine Erfolge auf dem der quantitativen Analyse oft so schwer zugänglichen Gebiete der physiologischen Chemie.

Frühzeitig schon wandte sich das Interesse des jungen Chemikers biologischen Fragen zu, hauptsächlich durch Anregung Bunge's, der damals in Carl Schmidt's Institut thätig und mit Schröder eng befreundet war. So kam es, dass schon die erste Arbeit Schröder's deutlich die Richtung erkennen lässt, in welcher sich seine physiologisch-chemischen Arbeiten fortan bewegen sollten; in dieser ersten Arbeit »Ueber die Verwandlung des Ammoniaks in Harnsäure im Organismus des Huhns« erbrachte er früheren Angaben gegenüber den Nachweis, dass kohlensaures Ammon im Organismus der Vögel in analoger Weise durch einen synthetischen Process in Harnsäure, das Endproduct des Stickstoffwechsels dieser Thiere, übergeht, wie dies beim Hunde für den Uebergang dieser Substanz in Harnstoff bekannt war. Nachdem in Dorpat noch mehrere andere Arbeiten physiologisch-chemischen Inhalts gereift waren, ging Schröder im Jahre 1878 als Magister der Chemie nach Leipzig, um sich dort der berühmten Physiologen-Schule Carl Ludwig's anzuschliessen. In diesem Institute mit einem wissenschaftlichen Leben ohne Gleichen, in welchem die Versuche einer grossen Zahl aus allen Welttheilen herbeiströmender Schüler unter der unermüdlichen Leitung und Mitarbeit des genialen Meisters eine Fülle von Anregung boten, wurde Schröder zum Physiologen. Carl Ludwig's fascinirende Persönlichkeit hatte auf den jungen Gelehrten überaus starken Einfluss; mit stets gleichem Enthusiasmus pflegte Schröder später von dem regen Gedankenaustausch zu erzählen und citirte dabei gern die scharf pointirten Aussprüche des verehrten Lehrers. Für die wissenschaftliche Richtung von Schröder's Lebensarbeit war diese Zeit ausschlaggebend; denn in seinen folgenden Arbeiten verband er stets mit der chemischen Analyse das physiologische Thierexperiment, das ihn auch zu seinem späteren akademischen Lehrberufe, der experimentellen Pharmakologie, hinleitete.

Zunächst betheiligte sich Schröder mit dem grössten Erfolge an der Lösung der Frage, in welchen Organen die Bildung der wichtigsten Endproducte des Stoffwechsels erfolgt. Dem Orte der Harnsäurebildung bei den Vögeln galt seine in Ludwig's Laboratorium ausgeführte Untersuchung. Nach früheren, mit Hilfe nur unvoll-

kommener physiologischer Methoden ermittelten Angaben war es wahrscheinlich, dass diese Function der Niere zukomme. Schröder gelang es nun mit Ludwig, die grossen experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, welche der Exstirpation der Nieren bei den Vögeln entgegenstehen, und so zu zeigen, dass der Organismus des Vogels auch nach Entfernung der Nieren Harnsäure bildet. Die spätere Entdeckung Minkowski's, dass die Harnsäuresynthese im Vogelorganismus an die Function der Leber geknüpft sei, hat Schröder's Resultate bestätigt. 1879 übernahm Schröder eine Assistentenstelle bei Schmiedeberg in Strassburg und setzte dort seine Untersuchungen über die Bildungsstätten der wichtigsten Endproducte des Stoffwechsels mit noch grösserem Erfolge fort. Sie führten zu der Entdeckung der Harnstoffbildung in der überlebenden Hundeleber. Es war lange bekannt, dass eine Reihe stickstoffhaltiger Substanzen nach ihrer Einführung in den Organismus als Harnstoff im Harne erscheint; die einfachste dieser sogenannten Harnstoffvorstufen ist das kohlensaure Ammon. Schröder leitete nun durch die isolirte überlebende Leber des Hundes Blut mittels eines künstlichen Kreislaufs; setzte er dem durchgeleiteten Blute Ammoniumcarbonat hinzu, so stieg der Harnstoffgehalt allmählich auf das Doppelte und Dreifache an; circulirte das Blut aber ohne künstlichen Zusatz der Harnstoffvorstufe, so stieg sein Harnstoffgehalt nur in jenen Fällen, in denen das Blut Hunden während der Verdauung entnommen war, also wohl selbst solche Vorstufen enthielt. Bei der Durchblutung der Nieren und Muskeln ergab derselbe Versuch stets nur negative Resultate. Diese Thatsachen haben später mehrfache Bestätigung erfahren und, wenn auch die neueste Zeit den zweifellosen Nachweis erbracht hat, dass sich kleinere Harnstoffmengen auch unabhängig von der Leber bilden können, so besteht doch noch heute der von Schröder ausgesprochene Satz zu Recht, dass die Leber des Säugethiers das einzige Organ sei, von welchem bisher der positive Nachweis der Bildung von Harnstoff erbracht ist. Diese für die Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels überaus bedeutungsvolle Entdeckung verdankte Schröder neben dem durchdachten Versuchsplan vor Allem der Exactheit seiner analytischen Methode; im Gegensatz zu verschiedenen Vorgängern auf dem gleichen Gebiete, die sich mit indirecten Bestimmungsmethoden begnügt hatten, hat Schröder vorerst eine völlig sichere Methode ausgearbeitet, durch die es gelingt, auch kleine Harnstoffmengen aus Blut zu isoliren, sodass der Harnstoff in reinen Krystallen zur Wägung gebracht und zur Feststellung der Reinheit analysirt werden kann.

1883 habilitirte sich v. Schröder in der medicinischen Facultät zu Strassburg als Privatdocent für Pharmakologie. Mit seiner

Habilitationsschrift über die pharmakologische Gruppe des Morphins betrat er ein neues, seinem bisherigen Streben freilich eng verwandtes Gebiet, dem er durch seine Thätigkeit als Assistent Schmiedeberg's schon längere Zeit nahe stand. Das Interesse an der Pharmakologie war bei Schröder schon von seiner Heimath her lebendig. Denn in Dorpat hatte sich ja zuerst die Pharmakologie unter Buchheim zu einer selbstständigen, auf den physiologischen und chemischen Versuch begründeten Wissenschaft entwickelt. Unter Schröder's Landsmann Schmiedeberg war dann in Strassburg eine glänzende pharmakologische Schule entstanden, der sich nunmehr auch Schröder anschloss.

Von den pharmakologischen Arbeiten v. Schröder's seien hier nur seine Studien über die diuretische Wirkung des Coffeïns und Theobromins hervorgehoben als das Beispiel einer klassischen pharmakologischen Untersuchung, ein Beispiel zugleich dafür, wie die theoretische Erkenntniss des physiologischen Zusammenhanges oft erst dem praktisch-therapeutischen Handeln des Arztes die nöthige Sicherheit verleiht. Es war schon länger bekannt, dass Coffeïn unter Umständen harntreibend wirken kann; man führte diese Erscheinung auf eine Anregung der Herzthätigkeit zurück, doch fiel es auf, dass die Wirkung sehr inconstant war und oft genug ganz ausblieb. Schröder's Experimente brachten eine physiologische Analyse der Erscheinung; sie zeigten, dass dem Coffeïn zwei entgegengesetzte Wirkungen auf die Nierensecretion zukommen, indem es einmal die secretorische Thätigkeit in der Niere selbst steigert, dann aber durch eine strychninartige Wirkung auf das Gefässnervensystem eine Verengerung der Nierengefässe und damit Abnahme der Secretion erzeugt. Schaltet man diese letztere Wirkung auf die Gefässnervencentren durch ein gleichzeitig gereichtes Narkoticum aus, so erhält man regelmässig eine starke Harnfluth, indem nun jene andere, direct auf die Niere gerichtete Coffeïnwirkung ungestört in Erscheinung tritt. Indem nun Schröder unter den Xanthinkörpern nach anderen Substanzen suchte, welche die Wirkung auf die Niere mit dem Coffeïn gemeinsam haben, aber dabei von der störenden Nebenwirkung auf die Gefässnervencentren frei wären, gelangte er zur Kenntniss der diuretischen Eigenschaften des Theobromins und zu der Einführung eines sehr werthvollen Arzneimittels, durch welches der gewünschte therapeutische Effect mit weit grösserer Sicherheit erzielt wird, als dies vordem durch Coffeïn möglich war.

Seit October 1890 wirkte v. Schröder als ordentlicher Professor der Pharmakologie in Heidelberg. Er hat dieses Fach hier neu begründet, das Institut eingerichtet und mit grossem wissenschaftlichem Erfolge geführt, stets bedacht auf eine immer bessere Ausstattung der neugeschaffenen Arbeitsstätte. Mit Liebe hing er auch an der akade-

mischen Lehrthätigkeit und freute sich jeder neuen Errungenschaft des Faches, die es gestattete, den Vortrag durch neue Gesichtspunkte zu erweitern oder neue Experimente vorzuführen. Für seine näheren Schüler war Schröder ein überaus anregender Lehrer, stets bereit in wissenschaftlichem Gedankenaustausch sein Bestes zu geben. Manche unter seinen Schülern und Collegen haben an ihm einen warmen Freund verloren und beklagen einen unersetzlichen Verlust; keiner konnte ihm näher treten ohne die Empfindung, einer wahrhaft bedeutenden Persönlichkeit gegenüber zu stehen.

Mehr noch als bei den meisten, einem hohen Ziele zustrebenden Menschen war die Lebensarbeit Schröder's in andauerndem Kampfe äusseren Schwierigkeiten abgerungen. Das drückendste dieser Hemmnisse war ein körperliches Leiden, das schon in Strassburg schleichend begonnen hatte und ihn oft genug dazu zwang, liebgewordenen und zukunftsvollen Arbeitsplänen zu entsagen. Bei voller Schaffenskraft und längerem Leben hätte er der Wissenschaft noch manche bedeutende Entdeckung geschenkt; es war der grösste Kummer seines Lebens, dass sein lebhafter Forscherdrang durch das körperliche Leiden an voller Bethätigung gehemmt war.

Wer das Glück hatte, Schröder nahe zu stehen, wird den bedeutenden Forscher und edlen Menschen nie vergessen«.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass der bisherige Redacteur der »Berichte« Hr. Geh. Regierungsrath Prof. Tiemann, dieses arbeitsreiche Ehrenamt, welches er 15 Jahre lang mit Einsetzung seiner ganzen Kraft und mit nie ermüdender Pflichttreue versehen habe, mit Beginn dieses Jahres niedergelegt habe, da der Generalsecretär contractmässig fortan dieses Amt übernimmt. Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft habe diesen Zeitpunkt nicht vorübergehen lassen wollen, ohne Hrn. Tiemann für die grossen Verdienste, welche er sich in seinem Amte um die Gesellschaft erworben, den Dank derselben in officieller Form auszudrücken. Dies sei in einer, durch Hrn. H. Wichelhaus entworfenen, künstlerisch ausgestatteten Adresse geschehen, welche Hrn. F. Tiemann am 31. Januar d. J. überreicht worden ist. An die Ueberreichung schloss sich dann ein mehr privates Festmahl, an welchem der gesammte Vorstand und zahlreiche einheimische und auswärtige Mitglieder sowie eine Anzahl Freunde des Gefeierten theilnahmen, und das der Feier einen würdigen und frohen Abschluss gab. Die Adresse habe folgenden Wortlaut:

Hochgeehrter Herr!
Werther Herr College!

Fünfzehn Jahre hindurch ist die Entwickelung einer Zeitschrift, welche schon längst als die wichtigste auf dem Gebiete der Chemie gilt, Ihrer Sorge anvertraut gewesen.

Sie haben es verstanden, in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft selbstständige Abhandlungen mit wohlgeordneter Wiedergabe des an anderer Stelle Mitgetheilten so zu vereinigen, dass ein vollständiges Bild des Fortschritts unserer Wissenschaft alljährlich entstand, bis dann die Nothwendigkeit sich ergab, Mehreren zu übertragen, was bisher nur Einer bereitwillig geleistet.

Rühmend nennt daher die chemische Welt den Namen

Ferdinand Tiemann,

besonders aber dankt Ihnen der Vorstand der Gesellschaft.

Wir wissen, welche Beherrschung des ganzen Gebietes, welcher Aufwand an Zeit und Arbeit dazu gehörte, dem vielgestaltigen Inhalt von beinahe 300 Heften mit sicherem Bewusstsein das »imprimatur« zu geben, wie Sie es gethan.

Noch mehr aber schätzen wir den hohen und gerechten Sinn, mit dem Sie Ihres Amtes gewaltet haben. Sie haben den Grundsatz gehabt, dass kein Körnchen verloren gehen sollte, welches wissenschaftliche Frucht zu bringen versprach. So oft es daher nöthig wurde, die Spreu von dem Weizen zu sondern, haben Sie mit der grössten Sorgfalt gearbeitet und keine Mühe gescheut, um die Verfasser selbst zu bewegen, Aenderungen vorzunehmen, die unerlässlich waren.

Sie haben, wenn Streitfragen auf dem Gebiete unserer Wissenschaft entstanden, Ausgleich herbei zu führen stets sich bemüht und dem Schwächeren besonders gern die Hülfe des freien Wortes gewährt, sofern der Austausch der Meinungen förderlich schien.

Namentlich aber sind Sie zurückhaltend gewesen, wenn Ihr eigenes Arbeitsgebiet berührt wurde.

Doch wird der Inhalt einer Zeitschrift auch durch solches Wirken nicht einheitlich.

Das Bild, welches ein Heft der Berichte vor den Augen des Chemikers entrollt, gleicht einem bunten Gewebe, in welches Blumen von echtem Golde eingewirkt sind, und dessen Zeichnung an einzelnen Stellen dem Auge des Kenners höheren Kunstwerth verräth.

Gerade zu diesen werthvollen Theilen des Ganzen haben Sie reichlich beigetragen, und, wie der Zeichner am besten nach dem Leben arbeitet, so haben auch Sie kein geringeres Vorbild erwählt, als die emsig schaffende Natur.

Das Vanillin, welches bis dahin nur die Natur zu bilden im Stande war, das Jonon, welches dem Iron der Veilchenwurzel gleicht, wie ein Zwilling dem anderen, haben Sie den Jünger der Chemie mit seinen Hülfsmitteln darzustellen gelehrt.

Auch die Einführung der neuen Stoffe, welche durch Ihre Arbeiten bekannt wurden, in den grösseren Betrieb verdankt man wesentlich Ihrem Bemühen.

Es ist Ihnen dabei nicht erspart worden, zu sehen, dass die Lösung dieser scheinbar leichteren Aufgabe besonderes Verständniss und neue Opfer verlangt; aber schliesslich ist der Erfolg schneller eingetreten, als in manchem ähnlichen Fall.

So verfolgen wir denn mit freudiger Erwartung den Fortgang Ihrer Untersuchungen, namentlich derjenigen, welche das verschlungene Räthselbild der Campher-Formel zu erklären bestimmt sind; wir begrüssen Sie an diesem festlichen Tage als den erfolgreichen Forscher, als den Förderer der Technik auf selbst erobertem Gebiet.

Der Vorsitzende heisst sodann das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. A. Bernthsen aus Ludwigshafen a/Rh., herzlich willkommen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Woge, Dr. P., Gröningen;
Wysmann, Prof. Dr. H. P. Leiden;
Oberländer, O., } Heidelberg;
Schwabacher, F., }
Strauss, F., München;
Wöhler, Dr. L., } Karlsruhe;
Bertsch, E., }
Neubauer, Dr. O., Winkel;
Moyer, C., North Wales;
Pincussohn, Dr. L., Berlin;
Rosauer, O., } Wien;
Weisweiller, G., }
Schneider, M., }
Montague, P. J., } Leiden;
van Dorp, G. C. A., }
Meerburg, P. A., }
Roettgen, Dr. A., Darmstadt;
Brucker, C., New York;
Roth, E., Schilligheim;
Salomon, H., } Strassburg i/E.;
Lepère, E., }
Ditthorn, F., }
Gottsche, O., }
Russ, R., Freiburg;
Eisenlohr, Dr. H., Granschütz;
Moses, N., Berlin;

Widera, R., } Breslau;
Huth, F., }
Krafft, E. von, Tübingen;
Weil, Dr. H., Greifswald;
Biron, Dr. E. von, St. Petersburg;
Schottländer, P., Charlottenburg;
Fleck, Dr. H., Philadelphia;
Oesterlein, C., Berlin;
Gsell, B., Mülhausen;
Schönherr, P., Berlin;
Simon, Dr. A., Saarbrücken;
Loeb, Dr. A., } Berlin;
Kaiser, Fr., }
Matfus, J., }
Heinemann, F., }
Kayser, Dr. W., Spandau;
Knapp, Dr. Th., Basel;
Nuth, Dr. G., Gagny;
Ephraim, F., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

L'Orso, Dr. Theophil, p. A. Kalle & Co., Okopowa 59, Warschau (durch H. Reinhardt und G. Ulrich);
Loewenhaupt, Victor Cordier von, Mandellstr. 21 I, } Graz (durch F. Henrich und H. Schrötter);
Hamburger, Hugo, Universitätsstr. 27, }
Rojahn, Wilhelm, Gansstr. 2, Göttingen (durch O. Wallach und W. Kerp);
Salaskin, Dr. med. Sergej, Institut für experimentelle Medicin, St. Petersburg (durch M. Nencki und S. v. Dzierzgowski);
Ringer, W. E., den Texstr. 3, Amsterdam (durch A. Lobry de Bruyn und P. Jacobson);
Dieckmann, O., Wehrdaer Weg 7, Marburg (durch R. Schenck und Th. Zincke);
Wynen, Theodor, Friedrichstr. 21, } Erlangen (durch C. Paal und H. Apitzsch);
Zühl, Ernst, Hauptstr. 53, }
Palzer, Georg, Rückertstr. 6, }
Stüber, Walter, Neue Str. 37, }
Dreher, Dr. Carl, Zähringerstr. 30, Freiburg i/B. (durch C. Willgerodt und P. Jacobson);
Bogert, Marston T., Columbia University, New York City (durch C. F. Chandler und E. Waller);

Bradbury, Prof. Dr., Robert, Central Manual Training School, Philadelphia (durch E. F. Smith und G. F. Barker);

Naoum, Phokion, Leibnizstr. 2 III, Leipzig (durch P. F. Schmidt und B. Rassow);

Emden, Max, Lindenstr. 22 I, Jahrmarkt, Moritz, Ferdinand Rhodestr. 21 pt., } Leipzig (durch J. Stobbe und B. Rassow);

Mills, William H., Jesus College, University of Cambridge (durch Th. Easterfield und W. Spivey);

Steinbock, Hermann, N. Linienstr. 153 II, Berlin (durch O. Piloty und O. Ruff);

Reinhard, Dr. Karl, Mühlbadgasse, Karlsbad i/B. (durch H. Huppert und K. von Garzarolli).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

806. Upham, Warren. The glacial lake Agassiz. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 25.) Washington 1896.

807. Newberry, John Strong. The flora of the Amboy clays. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 26.) Washington 1895.

808. Emmons, Samuel Franklin: Whitman Cross and George Homans Eldridge. Geology of the Denver basin of Colorado. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 27.) Washington 1896.

809. van Hise, Chas. Rich. and William Shirley Bayley. The Marquette iron-bearing district of Michigan; with atlas; including a chapter on the Republic trough by Henry Lloyd Smyth. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 28.) Washington 1897.

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. III. Bd. Heft 1—3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Friedrich Goose. Stuttgart 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
i. v.
W. Will.

Mittheilungen.

40. Otto Bleier: Ueber gasometrische Apparate.

[VIII. Abhandlung[1].]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Zunächst eine kurze Berichtigung: In der VI. Abhandlung ist auf S. 2754, unten, eine Rechnungsweise angegeben, die complicirter ist als nöthig. Statt nach der dort gegebenen Formel

$$x = 20.5 + \frac{0.53 \cdot 79.5}{100 + 0.53} = 20.9191$$

berechnet man den Sauerstoffgehalt besser nach der Formel

$$x = 100 - \frac{79.5 \cdot 100}{100 + 0.53} = 20.9191.$$

Ferner sind zur VI. Abhandlung noch einige Nachträge und Zusätze zu machen. Vor Allem ist es wichtig, zu bemerken, dass die Weite der mit Marken versehenen Einschnürungen keine willkürliche sein darf, denn es ist klar, dass die Genauigkeit der Einstellung auf diese Marken der Genauigkeit der übrigen Ablesungen entsprechen muss. So z. B. ist bei Fig. 2 (loc. cit.) die Weite dieser Verengungen derart zu wählen, dass eine um 1 mm falsche Einstellung auf die dort befindlichen Marken einen ebenso grossen Fehler hervorruft wie eine um 1 mm falsche Ablesung der Wassersäule im Manometerrohr B. Ein solcher Fehler beträgt nun 0.0097 pCt. Wenn daher der Inhalt des Messgefässes 50 ccm beträgt, so darf eine Wassersäule von 1 mm Höhe in dieser Verengung nicht mehr als $\frac{0.0097}{2} = 0.0049$ ccm betragen. Der Durchmesser dieser Verengung darf demnach nicht grösser sein als $2^1/_2$ mm.

In ähnlicher Weise lässt sich der Durchmesser aller Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Erweiterungen berechnen, indem man immer davon ausgeht, dass der Fehler, der durch falsche Einstellung bei den Marken entsteht, nicht grösser sein darf, als der Fehler durch falsche Ablesung an der graduirten Scala.

Was nun die Grösse der einzelnen Abschnitte der Messgefässe für die ersten 2 Methoden betrifft, so habe ich bereits angedeutet (S. 2755 l. c.), dass dieselben von unten nach oben an Volumen abnehmen müssen, wenn die Länge der correspondirenden Scala dem untersten Abschnitt entspricht und dieselben eine continuirliche Scala

[1]) Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761; 30, 697, 1210, 2753 und 3123.

ersetzen sollen. Bezeichnen wir den Gesammtinhalt des Messgefässes mit 100 und das Volumen der einzelnen Abschnitte in der Reihenfolge von unten nach oben mit den auf einander folgenden Buchstaben des Alphabets, so ist

$$b = a\,\frac{100 - a}{100}, \quad c = a\,\frac{100 - (a + b)}{100}, \quad d = a\,\frac{100 - (a + b + c)}{100} \text{ u. s. w.}$$

Wenn z. B. der unterste Abschnitt 20 pCt. des Gesammtinhaltes beträgt und die correspondirende Scala für denselben gerade ausreicht, so beträgt das Volumen der auf einander folgenden Abschnitte, ausgedrückt in Procenten des Gesammtinhaltes, 20, 16, 12.8, 10.24, 8.19, 6.55 u. s. w.

Nur bei einer solchen Anordnung ist es möglich, die Länge der correspondirenden Scala für die einzelnen Abschnitte vollständig auszunutzen. Dies ist aber nicht möglich bei dem weiter unten beschriebenen zweischenkligen Messgefäss (Fig. 1), weil das Princip der Reserveräume uns zwingt, immer wieder zu denselben Abschnitten des einen Schenkels, welche die Unterabtheilungen zu den Abschnitten des andern Schenkels bilden, zurückzukehren.

Aber auch in allen anderen Fällen ist es aus technischen Gründen schwierig, den einzelnen Abschnitten genau das vorgeschriebene Volumen zu geben; bei Apparaten für sehr genaue Messungen ist dies sogar geradezu unmöglich, weil dann die Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Räumen nahezu capillar sein müssen, sodass fast gar kein Spielraum zum Anbringen der Marken zwischen denselben vorhanden ist. In allen diesen Fällen sind die von mir angegebenen Grössenverhältnisse nur als Maximalwerthe zu betrachten, und die einzelnen Abschnitte sollen in Wirklichkeit derart hergestellt werden, dass sie möglichst wenig kleiner sind als der zulässige Maximalwerth. Das Volumen der einzelnen Abschnitte muss natürlicherweise genau ermittelt sein.

Wenn ein gasometrischer Apparat für allgemeinere Zwecke verwendbar sein soll, so müssen alle Gasvolumina innerhalb verhältnissmässig weiter Grenzen in demselben messbar sein; wenn dazu noch eine sehr grosse Genauigkeit der Ablesung gefordert wird, so reichen die in der VI. Abhandlung beschriebenen Anordnungsweisen der neuen Compensationsmethoden nicht aus. Denn da die graduirte Scala nur einen kleinen Theil des Gesammtinhaltes umfassen soll, während dieselbe andererseits dem Volumen der einzelnen Abschnitte entsprechen muss, so ist es klar, dass die Anzahl dieser kugelförmigen Erweiterungen eine sehr grosse werden müsste; dies ist aber unthunlich, weil die Apparate dadurch zu hoch werden würden. Denn wenn man auch davon absehen wollte, dass die Apparate durch ihre grössere Höhe unbequem und schwerer zu handhaben werden, so leidet auch

die Genauigkeit darunter, indem eine gleichmässige Temperatur in dem Wassermantel, mit dem alle derartigen Apparate umgeben sein müssen, sich um so schwerer herstellen lässt, je grösser die Höhe dieser Apparate ist.

Eine Anordnung, welche unter Berücksichtigung dieser Umstände sehr genaue Messungen gestattet, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

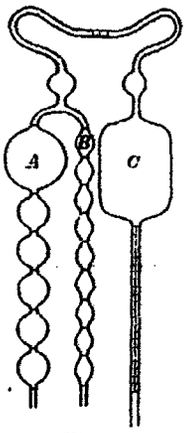


Fig. 1.

Die zweischenkelige Pipette $A-B$ ist für das zu messende Gas bestimmt und ist durch ein Differentialmanometer mit dem Compensator C verbunden. Die fünf unteren kugelförmigen Erweiterungen von A fassen je 10 pCt. des Gesammtinhaltes von $A+B$, die neun Räume von B fassen je 1 Volumprocent, der Raum oberhalb der obersten Marken in A und B (die Kugel sammt den Capillaren) fasst 41 Volumprocent. Die obere Erweiterung von C fasst 100 Theile, die graduirte Scala fasst 2.5 Theile. Auf die weitere Construction will ich hier nicht eingehen.

Die Handhabung eines derartigen Apparates ist nach der VI. Abhandlung leicht verständlich, denn derselbe unterscheidet sich von dem dort im I. Theile beschriebenen nur durch das zweischenkelige Messgefäss, welches nach dem im IV. Theile (a. a. O.) beschriebenen Princip der Messröhre mit Reserveräumen construirt ist, nur dass hier an Stelle der Messröhre sich kleinere Räume befinden, welche die Unterabtheilungen der grösseren Räume im andern Schenkel bilden und mit der graduirten Scala im Compensator correspondiren. Im Messgefässe können alle Volumina zwischen 100 Volumprocent und 41 Volumprocent in Intervallen von je 1 Volumprocent eingestellt werden, während mit Hülfe der correspondirenden Scala, wie man leicht ausrechnen kann, alle Volumina zwischen 100 Vol.-Proc. und 40 Vol.-Proc. in continuirlicher Reihe messbar sind.

Auch die Scala könnte ihrerseits wiederum in eine Messröhre mit Reserveräumen zerlegt werden, und man sieht ein, dass man auf dem hier betretenen Wege zu einer theoretisch ganz unbegrenzten Genauigkeit der Ablesung gelangen kann. Praktisch stellen sich freilich der Erzielung einer sehr grossen Genauigkeit in der Gasmessung ausserordentliche Schwierigkeiten in den Weg, auf die hier nicht eingegangen werden soll; doch dürfte sich eine Genauigkeit bis auf 0.001 pCt. nicht allzuschwer erreichen lassen.

Wenn das oben beschriebene zweischenkelige Messgefäss $A-B$ an die Stelle des einfachen Messgefässes in Fig. 2 der VI. Abhandlung tritt, dann kann das dort verwandte 120 cm lange Niveaurohr durch ein 25—30 cm langes ersetzt werden, welches, in demselben Fuss

eingekettet wie das Messgefäss, den Apparat sehr handlich und leicht transportirbar macht.

Die neuen Methoden der »Gasmessung bei periodisch wechselndem Volumen«, bei denen die Messungen nicht an dem zu messenden Gase selbst vorgenommen werden, sondern an einer mit den Abschnitten des Messgefässes correspondirenden Scala des Compensators oder einer Niveauröhre, haben den Nachtheil, dass sehr kleine Volumina nicht messbar sind (wenn nicht die Scala unverhältnissmässig länger ist als sonst). Deswegen ist es unter Umständen, besonders bei Gasvolumetern von Vortheil, die Messungen im Messgefäss selbst vorzunehmen. Andererseits können aber die in der VI. Abhandlung beschriebenen zweischenkeligen Messröhren mit Reserveräumen nicht für sehr genaue Ablesungen eingerichtet werden, weil sie dann viel zu lang werden müssten. Deshalb habe ich jetzt auch dreischenkelige construirt; eine solche ist in Fig. 2 abgebildet, und zwar sind der Abbildung und Beschreibung diesmal nicht wie sonst die idealen oder Maximalwerthe für das Volumen der einzelnen Reserveräume zu Grunde gelegt, sondern solche Volumina, wie sie sich bei der Anfertigung des Instrumentes thatsächlich ergeben können. Diese Volumina sind in der Figur selbst angegeben, und auch hier ist wieder leicht das Princip zu erkennen, dass jeder einzelne Raum des Schenkels B weniger (im Maximum ebensoviel) fasst als die graduirte Scala im Schenkel C, das ist 2 ccm, und dass jeder Abschnitt im Schenkel A weniger (im Maximum ebensoviel) fasst als die beiden Schenkel B und C zusammengenommen, das ist $15.07 + 2 = 17.07$ ccm. Alle drei Schenkel $A + B + C$ fassen zusammengenommen bis zu den obersten Marken 98.48 ccm. Daher muss sich oberhalb derselben bis zum Hahne noch ein Raum von 1.52 ccm befinden, sodass der Gesammtinhalt dieses Messgefässes 100 ccm beträgt.

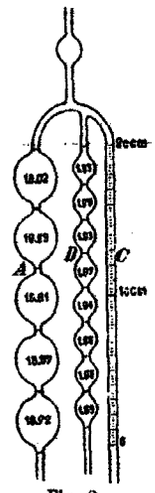


Fig. 2.

Die Gasmessungen erfolgen nach demselben Princip wie in der zweischenkeligen Messröhre mit Reserveräumen, nur besteht hier jede Messung nicht aus zwei, sondern aus drei Ablesungen. Zuerst sucht man die betreffende Marke am Schenkel A auf und stellt die Sperrflüssigkeit mit Hilfe eines Hahnes und einer Schraubenklemme daselbst fest, dann in ganz gleicher Weise in B, zum Schluss sucht man den betreffenden Theilstrich der Scala C. Die in den drei Schenkeln abgelesenen Volumina werden dann einfach addirt.

Wien, im Januar 1898.

41. H. Ley: Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminen auf Imidchloride und über Anilidoxime.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Versuchen zur Darstellung von Hydroxylaminkörpern von der Constitution R.NH.OH mit leicht abspaltbarem Radical R wurde die Reaction zwischen Imidchloriden und Hydroxylamin genauer untersucht. Das am leichtesten erhältliche Benzanilidimidchlorid reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung des von Tiemann entdeckten Benzenylanilidoxims, $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}NH.C_6H_5\\N.OH\end{smallmatrix}$.

Das zufolge der Gleichung:

$$C_6H_5.C.Cl.(:N.C_6H_5) + H_2N.OH = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}N.C_6H_5\\NH.OH\end{smallmatrix} + HCl$$

zunächst zu erwartende tautomere oder structurisomere Oxyamidin wurde unter den bislang eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet. Es stellt sich also hier sofort die beständige Form unter Verschiebung des Wasserstoffatoms her, ähnlich wie nach v. Pechmann[1]) Imidchloride und Amine stets unter Bildung nur einer Form des Amidins reagiren. Jedoch gelang es, durch Einwirkung von Imidchloriden auf β-substituirte Hydroxylaminderivate Abkömmlinge jenes hypothetischen Oxyamidins von der Form $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N\begin{smallmatrix}OH\\R\end{smallmatrix}$ darzustellen. Obige Reaction lud nun zu einer weiteren Bearbeitung ein, weil sie einen sehr bequemen Weg zur Darstellung der am Stickstoff substituirten Anilidoxime von der allgemeinen Formel: $R.C\begin{smallmatrix}NH.R'\\N.OH\end{smallmatrix}$ eröffnet, welcher dem von Tiemann und seinen Schülern gegebenen (durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Thioanilide) sicher vorzuziehen ist, da einerseits die Anilidimidchloride nach Wallach's[2]) Vorschrift leicht und sicher zu erhalten sind, und andererseits die Einwirkung dieser Körper auf Hydroxylamin glatt und quantitativ erfolgt. Diesem gegenüber liefert die Tiemann'sche Reaction[3]) häufig nur schlechte Ausbeuten.

I. Imidchloride und Hydroxylamin.

Es wurden nach der erwähnten Methode, theils einige schon beschriebene, theils einige neue Anilidoxime, Benzenyl-*p*-chloranilidoxim und Benzenyl-*o*-nitranilidoxim dargestellt.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1781. [2]) Ann. d. Chem. 184, 79.
[3]) Vergl. Stieglitz, diese Berichte 22, 3160.

1. **Benzenylanilidoxim:** 11.5 g salzsaures Hydroxylamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 3.8 g Natrium) versetzt. Nach dem raschen Abfiltriren des Kochsalzes wurde die Hydroxylamin-Lösung, welche keinen Ueberschuss an Aethylat enthalten darf, mit einer Lösung von 14 g Benzanilidimidchlorid in absolutem Aether, angenähert 1 Mol. Chlorid auf $2^1/_2$ Mol. Hydroxylamin [1]), versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde das Anilidoxim durch Wasser ausgeschieden und zur Reinigung einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 138° (nach Müller [2]) 136°). Ausbeute nahezu quantitativ.

Der Körper zeigt die von Müller angegebenen Eigenschaften; erwähnt sei noch die intensiv blaue Eisenchloridreaction in alkoholischer Lösung.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.20, 13.52.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid wird leicht ein Sauerstoffäther des Anilidoxims erhalten: 4.2 g Benzenylanilidoxim wurden in alkoholischer Lösung mit Natrium-Aethylat (aus 0.46 g Natrium) und 2.5 g Benzylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Fällen mit Wasser erhaltene Rohproduct wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Aether stellt weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 76—77° dar, er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, schwer löslich in Ligroïn. Die Eisenchloridreaction zeigt er, wie zu erwarten, nicht.

$C_{20}H_{18}N_2O$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.20.

2. **Benzenyl-*o*-toluidoxim.** Benz-*o*-toluidimidchlorid wurde als nicht erstarrendes, gelbliches Oel erhalten, welches durch Destillation in vacuo gereinigt werden kann; bei 10 mm siedet es bei ca. 173°. Das aus diesem durch Einwirkung von Hydroxylamin in vortrefflicher Ausbeute erhaltene Oxim zeigte die von Stieglitz [3]) angegebenen Eigenschaften, nur wurde der Schmelzpunkt etwas niedriger, 142° (statt 147°, Stieglitz), gefunden. Eisenchloridreaction in alkoholischer Lösung: violet.

3. **Benzenyl-*p*-chloranilidoxim.** *p*-Chlorbenzanilid vom Schmp. 190° wurde auf die gewöhnliche Weise in das Imidchlorid übergeführt. Letzteres bildet prächtige, lange Nadeln vom Schmp. 68°, welche mit verdünntem Alkohol leicht *p*-Chlorbenzanilid regeneriren.

Analyse: Die Bestimmung der durch verdünnten Alkohol abspaltbaren Salzsäure ergab: 14.1 pCt. Chlor, ber.: 14.20 pCt. Chlor.

---

[1]) Diese Verhältnisse kamen auch bei der Darstellung der anderen Anilidoxime in Anwendung.

[2]) Diese Berichte 19, 1669. [3]) Diese Berichte 22, 3160.

Das aus dem Imidchlorid und Hydroxylamin dargestellte Anilidoxim stellt farblose Nadeln und Blättchen dar, welche bei 183° schmelzen und anscheinend Krystallalkohol enthalten. Eisenchloridreaction: rein blau. Das Oxim ist leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol, schwer löslich in Ligroïn.

Analyse (der bei 100° getrockneten Substanz).

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 11.36, Cl 14.40.
Gef. » 11.33, » 14.39.

4. Benzenyl-*o*-nitranilidoxim. Das aus Benzoyl-*o*-nitranilin und Phosphorpentachlorid dargestellte Imidchlorid bildet prächtige gelbe Nadeln vom Schmp. 67—68°, welche durch Alkohol anscheinend weniger rasch in das Anilid zurück verwandelt werden. Das aus diesem dargestellte Anilidoxim krystallisirt in schönen, rein gelben Blättchen, welche bei 187° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Ligroïn sind und Eisenreaction geben.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt unter anscheinender Zersetzung intensive Rothfärbung ein.

$C_{13}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.11.

II. Imidchloride und *α*-substituirte Hydroxylamine reagiren unter Bildung der am Sauerstoff alkylirten Anilidoxime von der Formel: $C_6H_5 . C\begin{cases} N . OR \\ NH . R' \end{cases}$ Die Reaction wurde an dem leicht zugänglichen *α*-Benzylhydroxylamin und Benzanilidimidchlorid studirt. Eine Lösung von 1.6 g salzsaurem *α*-Benzylhydroxylamin in absolutem Alkohol wurde mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 0.23 g Natrium) versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und eine ätherische Lösung von 1 g Benzanilidimidchlorid zugegeben. Der nach einigem Stehen in analoger Weise wie früher isolirte Körper erwies sich mit dem durch directe Benzylirung des Benzenylanilidoxims erhaltenen Aether völlig identisch.

III. Imidchloride und *β*-substituirte Hydroxylamine.

Die Einwirkung von Imidchloriden auf *β*-substituirte Hydroxylamine hatte ein gewisses Interesse, da man hoffen konnte, mittels dieser zu Derivaten der Oxyamidine zu gelangen, was der Versuch in der That bestätigte. Benzanilidimidchlorid reagirt mit dem relativ am leichtesten zugänglichen *β*-Benzylhydroxylamin (abgesehen vom Phenylhydroxylamin, dessen Einwirkung auf Imidchloride auch studirt wird) schon in der Kälte unter Bildung des zu erwartenden Körpers; doch verläuft der Process nicht so glatt wie bei Hydroxylamin oder *α*-Benzylhydroxylamin. Neben dem Hauptproduct bilden sich stets geringe Mengen eines zähen, öligen Körpers, was die Reinigung der neuen Verbindung bei den ersten Versuchen ziemlich erschwerte.

Ausser der Formel eines Benzenyl-benzyloxyamid-phenylimidins: $C_6H_5 . C\begin{cases} N . C_6H_5 \\ N . C_7H_7 . OH \end{cases}$, kommt für diesen Körper wohl noch eine tautomere Form in Betracht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C . NH . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | > O \\ \quad\quad\;\; N . C_7H_7 \end{array},$$

zu welcher sich die erstere etwa verhält wie die gewöhnliche Form eines Oxims zu seiner tautomeren Nebenform.

Darstellung: Zu einer aus 6 g salzsaurem β-Benzylhydroxylamin durch Neutralisiren mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellten, völlig neutralen Hydroxylamin-Lösung wurde eine ätherische Lösung von 4 g Benzanilidimidchlorid zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der zuerst ölig ausfallende Aether wird allmählich halbfest. Zur Reinigung wird derselbe zweckmässig zunächst auf Thon gestrichen und wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt.

$C_{20}H_{18}N_2O$. Ber. C 79.47, H 5.96.
Gef. » 79.43, » 6.23.

Der Körper bildet kleine, weisse, glänzende Nädelchen vom Schmp. 148°, löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, nicht in Ligroïn.

Wie die vorhin beschriebenen Anilidoxime giebt dieses Oxamidin die Eisenchloridreaction in sehr charakteristischer Weise und zwar in alkoholischer Lösung mit intensiv blauer, in ätherischer Lösung mit dunkel rothbrauner Farbe[1]). Man darf daraus schliessen, dass auch die noch nicht bekannten Iso-amid- resp. Anilid-Oxime, etwa

$$C_6H_5 . C\begin{cases} N . C_6H_5 \\ NH . OH \end{cases},$$

die Eisenchloridreaction zeigen und sich hierin nicht von ihren Isomeren unterscheiden werden.

[1]) Wie ich mich später überzeugte, geben auch die vorher beschriebenen Anilidoxime in alkoholischer und ätherischer Lösung verschiedene Färbungen mit Eisenchlorid. Benzenylanilidoxim erzeugt in alkoholischer Lösung eine rein blaue Färbung, aus ätherischer Lösung wird durch ätherisches Eisenchlorid ein rothbrauner Körper, jedenfalls ein Eisensalz, gefällt, welcher sich in Alkohol wieder mit blauer Farbe löst.

Das *p*-Chlorderivat giebt in alkoholischer Lösung eine blaue, in ätherischer eine rothbraune Färbung. Das Tolylderivat erzeugt mit ätherischem Eisenchlorid eine rothbraune Fällung, während es in alkoholischer Lösung eine blauviolette Eisenfärbung zeigt.

In seinem Verhalten scheint dieses Oxyamidin eine bemerkenswerthe Analogie mit den von Bamberger[1]) kürzlich entdeckten Diazooxyamiden oder Azohydroxyamiden aufzuweisen, welche sich auch in den Formelbildern beider Verbindungen ausprägt:

Azohydroxyamide, Oxyamidine.

Durch Ersatz des einen Azostickstoffs in den Azohydroxyamiden durch die äquivalente Gruppe ($C.C_6H_5$) resultiren Körper von analogem Verhalten, eine Beziehung, auf welche bei der Aehnlichkeit der Oxime und Diazokörper in Bezug auf Isomerieverhältnisse von Hantzsch wiederholt aufmerksam gemacht wurde.

Die Analogie beider Reihen äussert sich einerseits in der beiden Körperklassen charakteristischen Eisenchloridreaction[2]), andererseits in einem beiden Verbindungen gemeinsamen, schwach sauren Charakter, vermöge dessen beide ein charakteristisches Kupfersalz bilden. Letzteres entsteht, wie das Bamberger'sche Salz, wenn eine alkoholische Lösung des Oxyamidins mit alkoholischem Kupferacetat bis zum Auftreten der Farbe des letzteren versetzt wird. Das Salz bildet broncefarbige glänzende Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop in ein Haufwerk kleiner braunrother Nädelchen auflösen; in Alkohol ist es auch beim Kochen schwer löslich. Es besitzt die dem Bamberger'schen Salze analoge Zusammensetzung.

$(C_{20}H_{17}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 9.47, N 8.41,
Gef. » 8.9, » 8.33, 8.53.

IV. Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzenylanilidoxim.

Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Anilidoxime ist schon von Stieglitz[3]) in Tiemann's Laboratorium versucht worden, jedoch mit negativem Erfolg, indem das verwendete Anilidoxim stets intact zurückerhalten wurde. Die Reaction gelingt nun sehr leicht, wenn man das Diazoniumsalz auf eine alkalische Lösung des Anilid-

---

[1]) Diese Berichte 29, 104.

[2]) Die Eisenchloridreaction scheinen die Hydroxylaminderivate von der Formel: Alph. $N<^{OH}_{R}$ nur dann zu geben, wenn in dem Radical R eine Doppelbindung (. $CO CH_3$, . $N_2C_6H_5$, CH : NR, etc.) vorkommt; Dialkylhydroxylamine zeigen die Eisenreaction nicht (vergl. Bamberger, diese Berichte 30, 2280, Fussnote).

[3]) Diese Berichte 22, 3159.

oxims einwirken lässt. 0.9 g Anilin wurden in 25 ccm Normalsalzsäure gelöst und mit der berechneten Menge von Natriumnitrit diazotirt. Die stark abgekühlte Diazoniumchlorid-Lösung wurde bei etwa -5^0 in eine Lösung von 2 g Benzenylanilidoxim in überschüssiger Natronlauge langsam unter stetigem Schütteln eingetragen. Es fällt sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, gegen Ende des Processes zeigt sich auch schwache Gasentwickelung.

Das Rohproduct wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch ein grosser Theil der Zersetzung anheimfällt, sodass die schliessliche Ausbeute an reinem Product eine geringe ist. Der Körper bildet mikroskopische Nädelchen von hellgelber Farbe, die, im Capillarrohr erhitzt, bei ca. 135^0 braun werden und sich gegen $155 - 160^0$ völlig zersetzen. Die Verbindung ist natriumhaltig und stellt nach der Analyse das Natriumsalz eines Anilidoxims dar, in dessen Molekül noch die Diazogruppe ($N_2 . C_6H_5$) eingetreten ist.

Zur Analyse wurde die Substanz bis zur Gewichtsconstanz über conc. Schwefelsäure getrocknet.

$C_{19}H_{15}N_4ONa$. Ber. N 16.6, Na 6.8.
Gef. » 16.1, » 7.2.

Bessere Analysenzahlen werden bei der immerhin nicht unerheblichen Zersetzlichkeit des Körpers bislang nicht erhalten, doch scheint die Bildungs- und Zersetzungs-Weise des Körpers eine andere Formel auszuschliessen.

In Säuren ist der Körper farblos löslich, wobei anscheinend Spaltung in die Componenten: Anilidoxim und Diazoniumsalz eintritt. Beim Erwärmen der Lösung tritt Stickstoffentbindung ein, indem das Diazoniumsalz in Phenol und Stickstoff zerlegt wird.

Für die obigem Natriumsalz zu Grunde liegende Säure können zwei Formeln in Betracht kommen:

1. $C_6H_5 . C\begin{cases} N . OH \\ N(C_6H_5) . (N_2C_6H_5) \end{cases}$ 2. $C_6H_5 . C\begin{cases} N.(OH) . N_2 . C_6H_5 \\ N . C_6H_5 \end{cases}$,

je nachdem 1. das Benzenylanilidoxim im Sinne der Oximformel oder 2. der tautomeren Oxyamidinformel reagirt. Eine dritte, von Stieglitz für das von ihm erwartete, aber nicht erhaltene Einwirkungsproduct von Diazoniumsalzen auf Anilidoxime vorgeschlagene Formel:

$$C_6H_5 . C\begin{cases} N . O . (N_2 . C_6H_5) \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

dürfte bei der Säurenatur wohl nicht in Betracht kommen; vielmehr scheint die Formel 1. die bei Weitem wahrscheinlichste zu sein, nach welcher das Anilidoxim, was auch am nächsten lag, im Sinne der Oximformel reagirt.

Einen analogen Verlauf nimmt die Reaction bei Anwendung anderer Diazoniumsalze.

Eine spätere Untersuchung wird die Charakteristik dieser Körper zu vervollständigen suchen; auch beabsichtige ich, das Studium der Oxyamidine fortzusetzen.

42. W. Hentschel: Ueber das Endproduct der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin.

(Eingeg. am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorstickstoff auf Dimethylanilin [1]), beide in Benzol-Lösung, hatte ich einen indifferenten wohlkrystallisirenden Körper erhalten, dessen Schmp. bei 117° lag und der beim Erhitzen seiner Schmelze auf 125° 5 Mol. Chlorwasserstoff abspaltete. Die analytischen Befunde deuteten auf einen Körper $C_{24}H_{11}Cl_{19}N_2$ (genauer $C_{24}H_{13}Cl_{19}N_2$), derselbe musste 4 Benzol-Reste enthalten, und es lag nahe, ihn von einem Tetraphenylhydrazin abzuleiten. Ich bin bei etwas genauerem Studium dieses immerhin bemerkenswerthen Productes bei dieser Meinung stehen geblieben und zu der folgenden Constitution gelangt:

$$C_6HCl_4 . N . C_6H_3Cl_6$$
$$C_6HCl_4 . N . C_6H_6Cl_5.$$

Nach derselben haben zwei Benzolreste Chlor addirt, während zwei andere je vier Chloratome substituirt enthalten. Der Zerfall der Substanz beim Erhitzen ist durch den Umstand erklärt, dass Benzolhexachlorid bei der Destillation (Sdp. 288°) in Chlorwasserstoff und Trichlorbenzol zerfällt, der wesentlich leichtere Zerfall der vorliegenden Verbindung kann unter diesen Umständen nicht Wunder nehmen. Ich habe mich übrigens vergeblich bemüht, die bei dieser Zersetzung entstehenden Producte zu isoliren. Beim Erhitzen grösserer Mengen tritt eine überaus heftige Reaction ein, wobei theilweise Verharzung des Rückstandes erfolgte. Ziemlich glatte Zersetzungen finden indessen beim Kochen verschiedener Auflösungen des Körpers statt. Ehe ich aber darauf eingehe, habe ich noch Mehreres in Betreff seiner Darstellung zu erwähnen.

Es muss berücksichtigt werden, dass sich die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin, so lebhaft dieselbe Anfangs ist, doch gegen Ende der Reaction sehr verzögert. Deshalb ist es zweckmässig, den Chlorstickstoff im Ueberschuss anzuwenden und das Ge-

[1]) Diese Berichte **30**, 2643.

misch einige Zeit bei Seite zu stellen. Auf die Mitwirkung des Sonnenlichtes glaubte ich im Hinblick auf die mögliche Bildung von Benzolhexachlorid verzichten zu sollen.

Verfährt man bei der Darstellung des Körpers zu eilig oder reicht die Menge des Chlorstickstoffs nicht aus, so scheidet sich das Condensationsproduct beim Verdunsten des Lösungsmittels erst allmählich aus einem zurückbleibenden dicken Oele aus, während das sofortige freiwillige Erstarren des Rückstandes als Zeichen der Beendigung der Reaction anzusehen ist. Das zwischenher gebildete Oel scheint (ebenso, wie das Einwirkungsproduct von freiem Chlor auf Dimethylanilin) Trichlormonomethylanilin zu sein, woraus man schliessen müsste, dass bereits mit der beginnenden Chlorirung des Dimethylanilins ein Methyl aus dem letzteren ausgeschaltet wird, und dass das aus Chlorstickstoff und Dimethylanilin entstehende Condensationsproduct unter Zutritt von Benzol bei gleichzeitiger Addition von Chlor zu Stande kommt. Ich bemerke aber, dass ich bei dem wiederholten Darstellen der Substanz keinen Stickstoff habe frei werden sehen und dass auch die Ausbeuten nicht nothwendig auf die Aufnahme von Benzol in den Bestand des Condensationsproductes hinwiesen.

Mit Hinblick auf das Gesagte habe ich mein Condensationsproduct in der Folge so dargestellt, dass ich eine 30-procentige Dimethylanilin-Benzol-Lösung zuerst mit Chlorwasserstoff, dann mit Chlor sättigte und endlich mit überschüssigem Chlorstickstoff mehrere Stunden im Dunkeln aufbewahrte.

Der hierdurch gebildete Krystallbrei wurde durch Schütteln mit Wasser von den ausgeschiedenen Ammonium-Verbindungen befreit und die von der wässrigen Schicht getrennte Benzol-Lösung durch Stehen an der Luft eingetrocknet. Der krystallinische Rückstand ist durch Zerreiben und wiederholtes Auswaschen mit kaltem Alkohol gereinigt worden. Man erhielt dabei ohne Weiteres ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 116°. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther-Alkohol erhöhte sich dieser, wie schon früher beobachtet wurde, auf 117°.

Verhalten des Productes gegen alkoholische Natrium-Lösung.

Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen findet ein heftiges Aufkochen statt, und es scheidet sich viel Kochsalz ab. Hat man etwa 11—12 Atome Natrium auf 1 Mol. Substanz verwendet, so nimmt die Lösung eine alkalische Reaction an. Durch Wasser wird ein bald erstarrendes dunkles Oel aus der alkalischen Flüssigkeit abgeschieden. Wurde das Product einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so schied die dunkelgefärbte alkalische Lösung auf Zusatz von Wasser schwachgefärbte, feinkrystallinische, mit Wasser-

dämpfen flüchtige Massen aus, die sich aus Petroläther unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle in einen blendend weissen Nadelfilz vom Schmp. 88—89° umwandeln liessen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist durch weiteres Umkrystallisiren nicht beeinflusst worden.

$C_6HCl_4.NH_2$. Ber. C 61.47, N 6.06.
Gef. » 61.81, » 5.88.

Es liegt sonach Tetrachloranilin vor, das mit dem von Beilstein und Kurbatow beschriebenen, unsymmetrischen vom Schmelzpunkt 88° identisch sein muss ($NH_2 : Cl_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$).

Die vorerwähnte alkalische Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure ein Harz ab, aus dem sich durch Wasserdämpfe eine kleine Menge gechlorter Phenole austreiben liess. Der Umstand, dass die im Destillat erhaltene Emulsion erst nach längerer Zeit zu einem Netz feiner Nadeln erstarrte, liess mich auf ein Gemisch mehrerer Producte, vermuthlich Di- und Tri-Chlorphenol, schliessen. Dasselbe war löslich in kohlensaurem Natron. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass das Tetrachloranilin beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge kein Phenol bildet.

Ganz anders verlief die Zersetzung des Condensationsproductes bei mehrstündigem Kochen mit absolutem Alkohol. Eine nahezu wasserhelle, 20-procentige, alkoholische Lösung hatte nach 5-stündigem Kochen eine kirschrothe Farbe angenommen und schied beim Stehen grosse, das ganze Kochgefäss durchsetzende Krystallschollen aus. Die auf ein Drittel eingeengte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei feiner quadratischer Blättchen, die sich beim Waschen mit absolutem Alkohol entfärben und über Schwefelsäure trocknen liessen, während sie in Wasser und schon beim Stehen an der Luft zerfliessen. Die wässrige Lösung liefert mit fixem Alkali eine flüchtige Base, das trockne salzsaure Salz ist unlöslich in Chloroform, das Platindoppelsalz bildet goldgelbe hexagonale Blättchen, die aus verdünntem Alkohol ohne Zersetzung umzukrystallisiren sind.

$(CH_3.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 41.21, N 5.94.
Gef. » 41.33, » 6.10.

Hiernach und dem oben charakterisirten Verhalten zufolge hat man es in dem Spaltungsproduct mit Methylaminchlorhydrat zu thun. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich ein Gemisch indifferenter Oele und sodalöslicher phenolartiger Körper, von denen ich nur die letzteren genauer in's Auge gefasst habe. Es gelang mir aus denselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther eine Substanz vom Schmp. 66° darzustellen, deren Chlorgehalt auf Trichlorphenol hindeutete. Schmelzpunkt des gewöhnlichen Trichlorphenols ($OH : Cl_3 : 1 : 2 : 4 : 6$) = 67—68°.

Endlich habe ich noch versucht, das problematische Condensationsproduct mit nascirendem Wasserstoff zu spalten; und ich bin hierbei in überraschender Weise zu Trichlormethylanilin gelangt und zwar in einem äusserst glatten Process.

Ich habe 20 g des Condensationsproductes mit 50 g Eisessig übergossen und die Mischung unter oftmaligem Umschütteln so langsam mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt, dass die Flüssigkeit niemals über Blutwärme kam. In der Hitze zersetzt sich die Eisessig-Lösung des Condensationsproductes ebenso wie die Benzollösung unter Verharzung. Nachdem etwa 9 g entsprechend 7 Atomen Zink in Lösung gegangen waren, war auch die in kaltem Eisessig schwerlösliche Substanz aufgezehrt worden, die Reaction war damit beendet.

Nach kurzem Verweilen auf dem Wasserbade wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich reichliche Mengen eines hellen Oeles abschieden. Dasselbe ist in Petroläther aufgenommen und mit Soda-Lösung, später mit Wasser durchgeschüttelt worden. Aus der filtrirten Lösung habe ich mittels trocknen Chlorwasserstoffes 9 g Chlorhydrat des Trichlormethylanilins vom Sdp. 260° erhalten.

Analyse der freien Base:

$C_6H_2Cl_3 . NH . CH_3$. Ber. Cl 50.68, N 6.87.
Gef. » 50.59, » 6.65.

Ich habe die Substanz noch weiter nach ihrem Verhalten gegen Wasserdämpfe, wässrige Salzsäure und Platinchlorid mit dem aus Methylanilin gewonnenen Trichlorsubstitutionsproducte verglichen und mich von der völligen Gleichheit beider Substanzen überzeugt.

Auch dieser Reaction dürfte die leichte Reductionsfähigkeit des Benzolhexachlorids zu Benzol zu Grunde liegen. Es bleibt auffällig, dass die Kettung der Benzol-Reste mit dem Anilin so fest ist, dass die Reduction zu einer Sprengung der hydrogenisirten Benzolkerne führt — zweifellos unter gleichzeitiger Bildung eines Kohlenwasserstoffes aus der Fettreihe, vielleicht Pentamethylen, den ich indessen bei dem nur einmal durchgeführten Process übersehen habe.

Privat-Laboratorium Seiffersdorf, Kr. Freystadt.

43. O. Hinsberg und A. Simoff: Synthese von Naphtindolderivaten.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt worden ist[1]), erhält man beim Kochen von aromatischen primären oder secundären Aminen mit Glyoxalnatriumbisulfit in wässriger oder verdünnt alkoholischer Lösung entweder Derivate des Glykokolls — in dieser Weise reagiren Anilin und kernsubstituirte Aniline, z. B. die Toluidine — oder aber es entstehen Indolsulfosäuren, z. B.

$$\begin{matrix} ONaSO_2 \\ HO \end{matrix}\!\!>CH.CH<\!\!\begin{matrix} OH \\ SO_2ONa \end{matrix} + C_{10}H_7.NH_2$$

$$= C_{10}H_6<\!\!\begin{matrix} NH \\ CH \end{matrix}\!\!>C.SO_3Na + NaHSO_3 + 2H_2O.$$

In dieser Weise reagiren α- und β-Naphtylamin, Monoalkylnaphtylamine und einige Monoalkylaniline, wobei neben der Indolsulfosäure in den meisten Fällen auch das dem betreffenden Amin entsprechende Glykokollderivat entsteht.

Die leichte Zugänglichkeit der eben erwähnten Indolsulfosäuren hat uns veranlasst, einige derselben, und zwar zunächst die β-Naphtindolsulfosäure, näher zu studiren, namentlich in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in die wichtigeren Glieder der β-Naphtindolreihe.

Dieses schon früher angestrebte Ziel[2]) ist jetzt vollständig erreicht worden. Das β-Naphtindol selbst entsteht, wie im Folgenden gezeigt werden wird, bei der trocknen Destillation der indolsulfosauren Salze für sich oder besser bei Gegenwart von Zinkstaub. Die früher beschriebene Ueberführung der Sulfosäure in das β-Naphtoxindol durch Erwärmen mit Salzsäure[3]) ist so glatt, dass sie nicht mehr verbesserungsfähig erschien. Dagegen konnten wir die vor einigen Jahren angegebenen Methoden zur Herstellung von Nitrosonaphtoxindol und Naphtisatin wesentlich vereinfachen. Schliesslich wurde als letztes Glied der Reihe das Naphtodioxindol hergestellt.

Die eben erwähnten Naphtindol-Abkömmlinge sind wahrscheinlich 1, 2-Derivate des Naphtalins, da das Ausgangsmaterial, die β-Naphtindolsulfosäure, bei relativ niederer Temperatur (80—90°) aus dem β-Naphtylamin entsteht, wobei erfahrungsgemäss die Substitution des Naphtalinkerns in 1-Stellung bevorzugt wird.

Wir erlauben uns noch berichtigend zu bemerken, dass das in diesen Berichten 27, 3257 von Hinsberg und Rosenzweig in einer Abhandlung über Synthese von Indol und Glykokollderivaten be-

[1]) Diese Berichte 21, 110. [2]) Diese Berichte 21, 113.
[3]) Diese Berichte 21, 114.

schriebene N-Methyloxindol zur Zeit der Abfassung jener Abhandlung bereits bekannt war, was damals übersehen wurde. Der Entdecker der Verbindung ist Colman (Ann. 248, 120), mit dessen Angaben diejenigen der eben genannten Autoren fast vollständig übereinstimmen.

β-Naphtylamid des β-Naphtylglykokolls,

$$\begin{array}{l} CO\ .NH.C_{10}H_7\ (\beta) \\ CH_2.NH.C_{10}H_7\ (\beta) \end{array}$$

Das Product der Einwirkung von Glyoxalnatriumbisulfit auf β-Naphtylamin besteht, wie früher gezeigt worden ist[1]), im Wesentlichen aus dem Natriumsalz der β-Naphtindolsulfosäure. Kocht man das Rohproduct der Reaction behufs Ueberführung des schwerlöslichen Natriumsalzes in das leichter lösliche Kaliumsalz mit überschüssiger, mässig verdünnter Kalilauge aus, so bleibt stets ein unlösliches Nebenproduct zurück. Dasselbe lässt sich aus Eisessig krystallisirt gewinnen, und zwar in Form von farblosen oder kaum gefärbten Kryställchen vom Schmelzpunkt 173°.

$C_{22}H_{18}N_2O$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.24.

Die Verbindung ist löslich in heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Wasser. Sie ist offenbar identisch mit der von Cosiner[2]) auf anderem Wege dargestellten Verbindung $C_{10}H_7.NH.CO.CH_2.NH.C_{10}H_7$, für welche der Schmelzpunkt 170° angegeben ist. Demnach tritt auch hier die in der Einleitung erwähnte, zu Glykokollderivaten führende Nebenreaction ein.

β-Naphtindol, $C_{10}H_6\begin{array}{l}<NH\\<CH\end{array}>CH$.

Die Salze der β-Naphtindolsulfosäure geben bei der trocknen Destillation reichliche Mengen von β-Naphtindol, zweckmässig nimmt man die Umwandlung der Sulfosäure aber bei Gegenwart von Zinkstaub vor, indem man wie folgt verfährt.

5 g naphtindolsulfosaures Kalium werden mit 10 g trocknem Zinkstaub gemengt in eine, in der üblichen Weise hergerichtete, kurze Glasröhre gebracht, welche in einem kleinen Verbrennungsofen liegt. Man destillirt im trocknen Wasserstoffstrom bei möglichst niederer Temperatur und fängt das übergehende, gelblich gefärbte Oel in einem Kölbchen auf[3]). Um aus diesem Oel das krystallisirte Naphtindol zu gewinnen, nimmt man es in Chloroform auf, kühlt die Lösung auf — 10° ab und filtrirt zur Entfernung von ausgeschiedenen öligen

[1]) Diese Berichte 21, 113. [2]) Diese Berichte 14, 58.

[3]) Zuweilen geht ein kleiner Theil in schneeigen Krystallen über; er wird mit dem Oel verarbeitet.

Verunreinigungen durch ein mit Chloroform benetztes Filter. Man lässt das nach dem Verdampfen des Filtrats zurückbleibende, nahezu ungefärbte Oel während einiger Wochen in einem mit Schwefelsäure und Paraffin beschickten evacuirten Exsiccator stehen. Nach Verlauf dieser Zeit findet man die öllge Flüssigkeit von ziemlich grossen Krystallen durchsetzt. Dieselben lassen sich auf einem Thonteller völlig von anhaftendem Oel befreien und sind nach den Resultaten der Analyse reines oder nahezu reines β-Naphtindol.

$C_{12}H_9N$. Ber. C 86.23, H 5.38, N 8.39.
Gef. » 85.90, » 5.49, » 8.31.

Die ursprünglich farblosen Krystalle des so hergestellten Präparates färben sich an der Luft leicht grau. Sie schmelzen bei 39 — 40° und sind in Alkohol, Aether sowie Chloroform leicht löslich; mässig löslich in Ligroïn, schwer löslich in Wasser. Beim Abkühlen seiner heissen gesättigten Lösungen auf Zimmertemperatur scheidet sich das Indol stets öllg ab.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung entsteht ein gut krystallisirtes braunrothes Pikrat. Die essigsaure Lösung giebt mit wenig Salzsäure und Natriumnitrit versetzt eine braune Fällung. Die Fichtenspahnreaction, mit der alkoholischen Lösung des Indols angestellt, ist intensiv blau-violet.

Die Ausbeute an rohem öllgem β-Naphtindol ist recht günstig, diejenige an krystallisirtem Product lässt zu wünschen übrig.

Das von Schlieper beschriebene β-Naphtindol[1]) ist nicht identisch mit unserer Verbindung, von welcher es sich in mehreren Punkten unterscheidet.

Isonitrosonaphtoxindol. $C_{10}H_6\langle\begin{matrix}NH\\ \\ C.NOH\end{matrix}\rangle CO.$

Die vor einigen Jahren gegebene Anleitung[2]) zur Herstellung dieses Körpers — Ueberführung der Naphtindolsulfosäure in Naphtoxindol und Nitrosiren des letzteren — lässt sich zweckmässig durch folgende Vorschrift ersetzen.

1 g naphtindolsulfosaures Kalium werden in 100 ccm heissem Wasser aufgelöst. Man kühlt die Lösung auf 70° ab, versetzt mit 10 ccm Eisessig und sodann unter Umschwenken mit 10 ccm einer zehnprocentigen Nitritlösung. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Gasentwickelung braunroth und hat nach dem Erkalten und 12-stündigem Stehen einen braunrothen Niederschlag von rohem Nitrosonaphtoxindol abgesetzt. Derselbe lässt sich durch Auflösen in Methylalkohol und Ausspritzen mit Wasser oder durch Umkrystallisiren aus starker Essigsäure reinigen und zeigt dann im Wesentlichen die

[1]) Ann. d. Chem. 236, 177. [2]) Diese Berichte 21, 115.

Eigenschaften der früher beschriebenen Verbindung [1]). Der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger als früher, nämlich bei 230° unscharf gefunden. Ausbeute 80—85 pCt. der Theorie.

$C_{19}H_8N_2O_2$. Ber. C 67.92, H 3.77, N 13.2.
Gef. » 67.49, » 4.03, » 12.70.

β-Naphtisatin.

Auch beim β-Naphtisatin können wir die vor einigen Jahren angegebene Vorschrift durch eine einfachere ersetzen.

1 g Isonitrosonaphtoxindol wird mit 20—30 ccm Schwefelsäure vom Sdp. 130° übergossen. Man erwärmt unter Umschwenken und Rückflusskühlung bis zum Siedepunkt der Mischung und hält während 2½—3 Stunden auf dieser Temperatur [2]). Dann lässt man erkalten, fällt den grössten Theil des entstandenen Naphtisatins durch Zusatz von Wasser aus und gewinnt den Rest durch Ausäthern der noch roth gefärbten verdünnten Schwefelsäure. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Naphtisatin bildet prächtige rothe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 252° — etwas höher wie Berichte 21, 115 angegeben — liegt. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

Naphtindophenazin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH.C:N\\ \dot{C}:N\end{matrix}>C_6H_4$.

Erwärmt man molekulare Mengen von o-Phenylendiamin und β-Naphtisatin in einem Kölbchen im Oelbade auf 250°, so findet alsbald eine Reaction statt, welche beendet ist, wenn die Wasserdampfentwickelung aufgehört hat und das im Kölbchen befindliche Product fest geworden ist. Die Reinigung des gebildeten Azins geschieht durch Auskochen des fein gepulverten Rohproductes mit Wasser und Alkohol und nachfolgendes Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig.

Naphtindophenazin [3]) gleicht ganz dem früher flüchtig beschriebenen [4]) Methylderivate, dem Naphtindotolazin; man erhält es aus

[1]) Diese Berichte 21, 115. Dort ist angegeben, dass die Verbindung aus Alkohol in feinen Nädelchen krystallisirt; sie kann aber auch aus Essigsäure in ziemlich grossen Nadeln erhalten werden.

[2]) Bei unseren ersten Versuchen fügten wir der Mischung, behufs Ueberführung des bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxylamins in Ammoniak, noch ½—1 ccm concentrirte Natriumbisulfitlösung zu. Die Ausbeuten an Isatin wurden aber dadurch nicht wesentlich erhöht.

[3]) Hr. Marchlewski hat vorgeschlagen, die von Hinsberg entdeckte und getaufte Körperklasse der Indazine (Ann. d. Chem. 237, 344) in Indophenazine umzutaufen, hierin einem neuerdings in der Azinreihe allgemein befolgten Nomenclaturprincip folgend. Wir schliessen uns dem Vorschlage Marchlewski's an. Das Ann. d. Chem. 237, 344 beschriebene Toluindazin muss also jetzt Toluindophenazin heissen.

[4]) Diese Berichte 21, 116.

heissem Eisessig, in welchem es schwerlöslich ist, in hellgelben Nädelchen, welche über 300° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensiv violette Färbung.

$C_{18}H_{11}N_3$. Ber. N 15.6. Gef. 15.88.

β-Naphtodioxindol, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH.CO \\ CH.OH \end{matrix}$

β-Naphtisatin wird in heissem Eisessig aufgelöst und unter Erwärmen so lange mit Zinkstaub versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Man filtrirt die noch heisse Lösung in ein theilweise mit kaltem Wasser gefülltes Kölbchen und erreicht so eine sofortige Ausscheidung des gebildeten Naphtodioxindols im Filtrat. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, welchem man etwas schweflige Säure oder einige Tropfen Natriumbisulfitlösung zugesetzt hat, lässt sich das Rohproduct leicht reinigen.

β-Naphtodioxindol krystallisirt in farblosen oder schwach bräunlichen Kryställchen vom Schmp. 216°. Die Verbindung ist löslich in heissem Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Wasser und Chloroform. Die Lösungen oxydiren sich durch den Luftsauerstoff leicht unter Rückbildung von Naphtisatin.

$C_{12}H_9NO_2$. Ber. N 7. Gef. N 7.07.

Die Untersuchung wurde im Herbst 1896 ausgeführt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

44. Thomas B. Osborne: Die chemische Natur der Diastase.

(Eingegangen am 7. Februar.)

In zwei Abhandlungen, diese Berichte 30, 2289 und Zeitschrift für physiologische Chemie 24, 173, theilt A. Wróblewski die Resultate einer Untersuchung mit, die ihn zu Schlüssen führen, etwas abweichend von denen, zu welchen ich auf Grund einer ausgedehnten Untersuchung[1]), die im Wesentlichen dieselbe Frage behandelte, gekommen war. Unsere Ansichten gehen hauptsächlich insofern auseinander, als ich die diastatische Wirkung so innig mit dem coagulirbaren Eiweiss, Leukosin[2]), verbunden fand, dass die amylolytische Wirkung mit

[1]) Reports Conn. Agricultural Experiment Station, 1894, 193; 1895, 233. Journ. Amer. Chem. Soc. 17, 587; 18, 536.

[2]) Das Albumin, welches ich im Weizen, Roggen und in der Gerste gefunden und unter dem Namen »Leukosin« beschrieben habe.

Amer. Chem. Journ. 15, 408. Reports Conn. Agricult. Exper. Station 1893, 179; 1894, 149, 167. Journ. Amer. Chem. Soc. 16, 429, 524, 539. Griessmayer. Die Proteïde der Getreidearten etc. Heidelberg 1897, 87, 134, 149, 178.

grosser Wahrscheinlichkeit als eine Function des Eiweisses erschien; da es mir indessen nicht gelang, das Albumin in uncoagulirtem und somit activem Zustande von der Proteose zu trennen, so betrachtete ich die Identität der Diastase mit dem Albumin nicht als endgültig bewiesen. Wróblewski andererseits schreibt die stärkeumwandelnde Kraft einer Proteose zu und bezeichnet demnach meine Diastasepräparate, da sie alle eine grosse Menge Albumin enthalten, als unrein. Sieht man sich aber die von Wróblewski angegebenen Daten, die Eigenschaften und Wirksamkeit seiner Diastase an, so erscheint es unmöglich, dass irgend eines seiner Präparate reiner war als die meinigen.

Erkennen wir die Wróblewski'sche Methode zur Bestimmung[1]) der amylolytischen Kraft an, so war sein wirksamstes Präparat nach 8-stündiger Digestion bei 40° nur fähig, die 65-fache Menge seines Gewichtes an Maltose aus löslicher Stärke zu bilden, während mein stärkstes Präparat die mehr als 2000-fache Menge seines Gewichtes an Maltose innerhalb einer Stunde bei 20° erzeugte und nach Verlauf eines Zeitraumes von 6 Monaten, wobei es die Hälfte seiner diastatischen Wirkung[2]) verloren hatte, noch die 10000-fache Menge an Maltose innerhalb 17 Stunden bei 20° lieferte.

Obwohl Wróblewski sein obiges Präparat als unrein bezeichnet, so sagt er doch: »dass alle bis jetzt erhaltenen Diastase-Präparate kaum reiner als diejenigen, welche ich ursprünglich (S. 181) erhalten und analysirt habe, sein konnten«.

Ueber die diastatische Wirkung seiner reineren Präparate hat er jedoch keine Angaben gemacht. Alles was wir über die Eigenschaften des Diastase-Präparates gefunden haben, von dem Wróblewski angiebt, es frei von dem Kohlenhydrat, das allen seinen anderen Präparaten beigemengt war, erhalten zu haben, ist Folgendes[3]): »Die in kleiner Menge erhaltene Flüssigkeit wirkte stark verzuckernd auf die lösliche Stärke und gab Proteïn-Reactionen, und zwar Millon'sche und Xanthoproteïn-Reaction; die Biuretreaction war undeutlich wegen der graulichen Farbe der Lösung. Die Darstellung dieses Proteïnstoffs ist, wie wir sehen, mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, und es ist mir deshalb bis jetzt nicht gelungen, ein ganz reines, wirksames Präparat zu erhalten«.

[1]) Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 2. Heft 1879) zeigte, dass die Stärkeumwandlung nur dann proportional der diastatischen Kraft ist, wenn das Kupferreductionsvermögen der Umwandlungsprodukte einer Maltosemenge entspricht, die 30—45 pCt. des umwandelbaren Kohlenhydrats nicht übersteigt.

[2]) J. R. Green, action of light on diastase. Trans. Royal Soc., Vol. 188, (1897) 167—190.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 206.

Er giebt[1]) auch ein allgemeines Verzeichniss der Eigenschaften der Diastase, welche indessen nicht an dem einen »reinen« Präparate ermittelt zu sein scheinen. Da diese Eigenschaften nur solche sind, wie sie auch an einer Mischung von wasserlöslichen Eiweisskörpern des Malzes erhalten werden, so bedürfen sie bei der weiteren Betrachtung keinerlei Erwähnung.

Der Hauptgrund, auf welchen Wróblewski augenscheinlich seine Ansicht von der Unreinheit meiner Präparate gründet, scheint mir die Coagulationsfähigkeit meiner Präparate bei einer Temperatur von 50—60° zu sein.

Wenn Wróblewski's Präparate mehr, als kleine Mengen Diastase enthalten hätten (seine Präparate waren auf Grund seiner Angaben nur wenig wirksamer als das Malz, aus welchem sie bereitet waren), so würden ihre Lösungen beim Erhitzen gleichfalls coagulirt sein. Ich habe wiederholt beobachtet, dass verdünnte Lösungen von Malzalbumin, sowie von fast allen anderen, coagulirbaren, pflanzlichen Proteïden beim Erhitzen nicht coaguliren, und dass es daher nothwendig ist, verhältnissmässig concentrirte Lösungen anzuwenden, wenn die Anwesenheit von Albumin mit Sicherheit festgestellt werden soll. Da ich im Verlaufe meiner Untersuchungen nahezu 200 g roher, trockner Diastase zur Verfügung hatte, welche im Stande waren, die 700—1000-fache Menge ihres Gewichtes an Stärke in Maltose umzuwandeln und zwar während einer Stunde bei 20°, so hatte ich hinreichend Gelegenheit, den Coagulationspunkt meiner Diastaselösungen, als auch den Gehalt an Albumin quantitativ zu bestimmen.

Wir können daher mit Sicherheit annehmen, bevor Wróblewski uns nicht maassgebende Beweise für das Gegentheil erbringt, dass er aus dem Grunde kein Coagulum erhielt, weil seine vermeintliche Diastase thatsächlich nur Spuren des Enzyms enthielt.

Wróblewski's zweiter Einwand gegen meine Diastase ist der, dass dieselbe gemäss ihrer Darstellungsweise das Kohlenhydrat Araban enthalten soll.

Schon vor einigen Jahren erhielt ich bei der Untersuchung der Proteïde aus dem Gerstenkorn als Nebenproduct eine beträchtliche Menge verschiedener Präparate eines Kohlenhydrates, welches ich bisher nicht weiter untersucht habe, als dass ich die meisten der von Wróblewski für sein aus Malz erhaltenes Kohlenhydrat angegebenen Reactionen wiederholt habe; und da meine Präparate mit den seinigen in den meisten der Reactionen übereinstimmen, zweifle ich nicht, dass sie identisch[3]) sind.

[1]) l. c. 209. [2]) l. c. 213.

[3]) Wróblewski bezeichnet sein Präparat als löslich in Wasser, giebt aber keine Temperatur an. Mein Präparat war sehr wenig löslich in Wasser von 20°, löste sich aber in heissem Wasser leicht und blieb dann auch in der Kälte gelöst.

Ich erhielt dies Kohlenhydrat durch Sättigen der Kochsalzauszüge von Gerstenmehl mit Ammonsulfat, Behandeln des erhaltenen Niederschlages mit kalter verdünnter Salzlösung und dann mit kalter 0.2-procentiger Potaschelösung, bis jede Spur des Eiweisskörpers entfernt war; endlich wusch ich den Rückstand mit kaltem Wasser und absolutem Alkohol und trocknete ihn über Schwefelsäure.

Die Thatsache, dass das Kohlenhydrat nach der Fällung durch Ammonsulfat fast völlig unlöslich in kaltem Wasser ist, erklärt, weswegen meine Diastasepräparate keine bemerkbare Beimengung von diesem oder irgend einem anderen Kohlenhydrate enthielten. Thatsächlich konnten in jenen Präparaten, welche ausgesprochene diastatische Wirkung zeigten, keine anderen Substanzen als Eiweisskörper nachgewiesen werden; sie gaben die charakteristischen Eiweissreactionen, wie reine Proteïde, besonders die Biuretreaction, welch' letztere durch die Anwesenheit von Kohlenhydraten verdeckt wird.

Dass die analysirten Präparate hauptsächlich, wenn nicht ganz, aus Eiweiss bestanden, wird durch die folgenden Zahlen bewiesen. Wenn die Abweichungen in der Zusammensetzung nicht proportional sind den Aenderungen der diastatischen Wirkung, so erklärt sich dies aus der Thatsache, dass alle diese Präparate aus wechselnden Mengen Albumin und Proteose bestanden, welche Eiweisskörper, wie gezeigt, im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung haben.

Präparat	Asche	Aschefrei C	H	N	S	O	diastatische Kraft[1].
No. 1	2.29	52.55	6.48	16.41	24.56		300
» 3	0.82	52.34	6.73	15.91	25.02		444
» 9	0.78	53.19	6.71	16.74	1.38	21.98	250
» 12	0.59	52.80	6.96	16.09	1.45	22.70	740
» 15	0.66	52.50	6.72	16.10	1.90	22.78	2000.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass meine Untersuchungen gezeigt haben, dass von den in Wasser löslichen Eiweisskörpern wenigstens zwei in Alkohol von 50 — 60 pCt. löslich sind, der eine ein Albumin, der andere eine Proteose, und dass die Niederschläge, welche beim Hinzufügen von 60-procentigem Alkohol zu einer Lösung von Malzextract in 50-procentigem Alkohol erhalten werden, fast die ganze Diastase des Extractes enthalten. Beim Behandeln mit Alkohol wird ein Theil des Proteïdes coagulirt. Dass eine Proteose so leicht durch verdünnten Alkohol coagulirt werden sollte, widerspricht unserer bisherigen Kenntniss von dem Verhalten solcher Körper gegen Alkohol. Denn eine der bestbekannten Methoden zur

[1]) Diese Zahlen geben die Menge Maltose an, welche durch 1 Theil Diastase während 1 Stunde bei 20° aus löslicher Stärke gebildet ist.

Trennung der Proteose von anderen Proteïden ist die Coagulation der letzteren durch Alkohol, wobei die Proteose unverändert bleibt.

Von diesem coagulirten Proteïde sagt Wróblewski: »Da diese unlöslichen Reste aus einer Proteïnsubstanz bestanden, so werden die Niederschläge immer ärmer und ärmer an der Proteïnsubstanz. Auch die von Anderen gemachten Beobachtungen weisen darauf hin, dass die diastatisch wirksame Substanz durch die Wirkung von Alkohol allmählich an der Löslichkeit einbüsst.«

Dass Diastase thatsächlich Albumin sei, habe ich niemals als sicher bewiesen betrachtet, obwohl die Abhandlung von Wróblewski dies vermuthen lässt. Am Schlusse meiner ersten Mittheilung über Diastase finde ich: »Diese Thatsachen sprechen deutlich dafür, dass *das Albumin die diastatische Substanz ist; aber es giebt einige Beobachtungen*, welche schwer damit in Einklang zu bringen sind, und welche nicht übersehen werden dürfen. Obwohl im Allgemeinen die diastatische Wirkung meiner Präparate um so stärker war, je grösser der Gehalt an coagulirbarem Eiweiss war, habe ich doch niemals eine zahlenmässige Beziehung zwischen beiden feststellen können. In keinem Falle habe ich jedoch irgend eine diastatische Wirkung feststellen können in Lösungen, welche frei von Albumin waren. Ferner würde sich aus der Wirkung meines Präparates 15 für Malz eine viel grössere diastatische Kraft, als dieses thatsächlich zeigt, ergeben, wenn das coagulirbare Albumin und das Enzym identisch sind.« »Denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die isolirte Diastase wirksamer ist, als jene im Samen.« Es ist möglich, »dass die active Diastase eine Verbindung von Albumin mit irgend einem anderen Körper, vermuthlich der Proteose, ist, welche beim Erhitzen zerfällt, unter Abgabe von coagulirtem Eiweiss, und dass neben diesem gebundenen Albumin noch freies Albumin vorhanden ist, welches keine diastatische Wirkung zeigt, welches aber gleichzeitig coagulirt wird. Wir haben aber keinen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht«. »Im Hinblick auf diese Resultate ist es höchst wahrscheinlich, dass die Diastase ein wahres Proteïd ist; wenn wir bedenken, wie ausserordentlich geringe Mengen vom Präparat No. 15 erforderlich sind, um grosse Mengen an Maltose zu erzeugen, so ist es kaum glaublich, dass diese Wirkung durch eine Substanz hervorgebracht wird, welche höchstens zu 3 — 4 pCt. dem Proteïde anhaftet. Wenn dies dennoch der Fall wäre, so müsste es auffallen, dass das Enzym der einen, durch Präparat No. 15 repräsentirten Fraction, in so viel grösserer Menge anhaften sollte, als irgend einer der anderen zahlreichen Fractionen. Wenn demnach Diastase als ein besonderer Eiweisskörper anzusehen ist, so ist sie zweifellos entweder ein Albumin, eine Verbindung von Albumin mit einer Proteose oder eine Proteose. Wir haben nun gesehen, dass jene fractionirten Fällungen,

welche hauptsächlich oder ganz aus Proteose bestanden, keine oder geringe diastatische Wirkungen zeigten, dass die amylolytische Kraft am schärfsten in den Fractionen hervortrat, welche am meisten Albumin, und am schwächsten in jenen, welche nur wenig Albumin enthielten, obwohl nicht in genauer Uebereinstimmung mit dem Gehalte an Albumin.«

Für das richtige Verständniss meiner Schlussfolgerungen muss ich den Leser auf meine schon citirten Abhandlungen »über die Malzproteïde« und »die chemische Natur der Diastase« verweisen, in welchen vollständige Analysen von mehr als 30 fractionirten Fällungen der Proteïde des Malzes, sowie Angaben über ihre Reactionen und diastatische Wirkung mitgetheilt sind.

New Haven, U. S. A. 28. Januar 1898.

45. Richard Möhlau und Leopold Kahl: Ueber die Producte der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure.

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

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Jahre 1872 untersuchte A. Baeyer[1]) gelegentlich seiner Arbeiten über die Verbindung der Aldehyde mit Phenolen auch die Einwirkung von Formaldehyd in der Form des Methylendiacetats auf Gallussäure. Er erhielt unter wechselnden Bedingungen ausser einer amorphen Substanz zwei krystallisirte Körper, welchen er die empirischen Formeln $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$ zuschrieb.

19 Jahre später, als der Formaldehyd ein technisches Product geworden war, nahm Kleeberg[2]) diese Untersuchung wieder auf. Der von ihm gewonnenen amorphen Säure gab er auf Grund der Analysen eines krystallinischen Phenylhydrazinsalzes und eines Ammonsalzes die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_{10}$.

Angeregt durch die Entdeckung der Tricarbonsäuren des Aurins und seiner Homologen durch Sandmeyer stellte N. Caro[3]) im Jahre darauf (1891) die Methylendigallussäure, $C_{15}H_{12}O_{10}$, dar.

Diese Säure haben wir von einem anderen Gesichtspunkte aus eingehender studirt und gefunden, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure zu vier verschiedenen Methylendigallussäuren führt.

[1]) Diese Berichte 5, 1096. [2]) Ann. d. Chem. 263, 285.
[3]) Diese Berichte 25, 946.

I. Schwer lösliche krystallinische Methylendigallussäure.

Caro erhielt die Methylendigallussäure durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Molekülen Gallussäure und 1 Molekül Formaldehyd mit der fünfzehnfachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbade, wobei sich die Säure als ein weisses Pulver abschied. Man erhält nach diesem Verfahren eine Ausbeute von nur ca. 20 pCt. Dieselbe steigert sich auf ca. 57 pCt., wenn man folgendermaassen arbeitet.

Man löst in einem mit Kühler versehenen Rundkolben auf einem stark siedenden Wasserbade 100 g Gallussäure in 1125 g Wasser und fügt unter Rühren 375 g heisse concentrirte Salzsäure und 60 g Formaldehydlösung von 40 pCt. hinzu. Nach kurzer Zeit giebt sich die schnell verlaufende Reaction durch Trübung der Flüssigkeit und Ausscheidung der Methylendigallussäure kund. Nimmt letztere nicht weiter zu, so lässt man das Gemisch erkalten, filtrirt die Methylendigallussäure ab und wäscht sie gut aus. Die Rohsäure wird sodann mit Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und zur Entfernung geringer Farbstoffmengen erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Die so gewonnene Methylendigallussäure stellt in trocknem Zustande ein leichtes Krystallpulver dar, welches beim Reiben stark elektrisch wird. Sie ist in heissem Wasser schwer löslich (nach Caro unlöslich), leichter löslich in verdünntem und absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in langen, weissen Nädelchen. Ihre Lösung in ätzenden Alkalien färbt sich an der Luft roth. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und färbt sich auf Zusatz von Nitrose kirschroth. Beim Erhitzen färbt sie sich unter Zersetzung immer dunkler, ohne zu schmelzen.

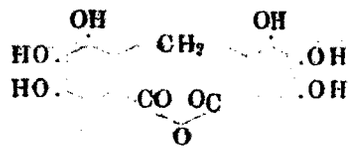
Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_9$.

Nach längerem Kochen am Rückflusskühler scheidet die gesättigte alkoholische Lösung dieser Säure gut ausgebildete rhombische Kryställchen aus, welche die Zusammensetzung des durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus 1 Molekül Säure hervorgehenden Anhydrids besitzen. Die vollständige Umsetzung der Säure in dieses Anhydrid erfolgt durch Erhitzen mit 5 Theilen Alkohol von 95 pCt. im geschlossenen Rohr während einer Stunde auf 105°. Es wird durch Auskochen mit 95-procentigem Alkohol im Zustande der Reinheit erhalten.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

$C_{15}H_{10}O_9$. Ber. C 53.89, H 2.99.
Gef. » 54.01, » 3.55.

Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Wasseraustritt erfolgt, macht als Ausdruck für den molekularen Bau dieses Anhydrids das Schema



um so wahrscheinlicher, als die Tetraoxyxanthendicarbonsäure (s. d. folg. Abhdlg.) mit ihm nicht identisch ist.

In Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die durch Nitrose in erdbeerroth übergeht. Es löst sich ferner in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Letztere Lösungen färben sich durch Sauerstoffabsorption. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

II. Leicht lösliche krystallinische Methylendigallussäure.

Bei der Darstellung der Methylendigallussäure fiel uns auf, dass das Gewicht der Rohsäure beim Auskochen mit Wasser erheblich abnahm, obwohl die Verbindung darin thatsächlich schwer löslich ist. Es zeigte sich, dass die wässrigen Auszüge, oft erst nach mehrtägigem Stehen, erhebliche Mengen eines in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Körpers abschieden, welcher in heissem Wasser sehr leicht löslich ist. Die Bildung dieses Körpers und die Mengen, in welchen er entsteht, sind von der Concentration der angewendeten Salzsäure und der Menge des Formaldehyds abhängig.

Die besten Ausbeuten erhält man bei Anwendung einer aus 1 Theil concentrirter Säure und 4 Theilen Wasser bereiteten verdünnten Salzsäure. Die Menge 40-procentiger Formaldehydlösung beträgt zweckmässig 40 pCt. der in Arbeit genommenen Gallussäure.

Zur Darstellung erhitzt man demnach ein Gemisch von 100 g Gallussäure, 40 g Formaldehydlösung und 1500 g der verdünnten Salzsäure während einer Stunde auf dem siedenden Wasserbade, filtrirt nach dem Erkalten die ausgeschiedene Rohsäure ab, wäscht mit kaltem Wasser die Salzsäure weg, kocht sie darauf mit Wasser aus und filtrirt wieder. Das Filtrat hat nach einigen Tagen lange, weisse Nädelchen abgesetzt, deren Menge 30—40 pCt. der angewendeten Gallussäure beträgt.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt und bei 100—105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

$C_{15}H_{12}O_{10}$. Ber. C 51.14, H 3.41.
Gef. » 51.60, 51.47, 51.43, » 4.08, 3.90, 3.67.

Die nicht vollständige Uebereinstimmung der analytischen Werthe mit den von der Theorie geforderten erklärt sich durch die Tendenz der Säure, beim Erwärmen Wasser abzuspalten (s. u.).

Diese Methylendigallussäure ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Sie löst sich ferner leicht in Alkohol und Aether. Die concentrirt-schwefelsaure Lösung ist gelb und wird durch Nitrose kirschroth. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braunroth.

Anhydrid, $C_{30}H_{22}O_{19}$.

Erwärmt man die leicht lösliche Methylendigallussäure mit einer zu ihrer vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser, dem einige Tropfen concentrirte Salzsäure zugegeben sind, längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich grosse, roth gefärbte, körnige, rhombische Krystalle ab, welche in ihrer Form ausserordentlich an das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure erinnern. Erhitzt man genügend lange, so ist die Umwandlung fast vollständig. Schneller gelangt man zum Ziel, wenn das Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 110° während 2—3 Stunden vorgenommen wird.

Da die Krystalle in Wasser unlöslich sind, so wurden sie zur Entfernung unveränderter Methylendigallussäure mit Wasser ausgekocht und für die Analyse fein zerrieben bei 105° getrocknet.

$C_{30}H_{22}O_{19}$. Ber. C 52.48, H 3.21.
Gef. » 52.48, 52.49, » 3.52, 3.48.

Hiernach ist die Verbindung durch Austritt eines Moleküls Wasser aus 2 Molekülen Methylendigallussäure entstanden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose dunkelroth gefärbt. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es dem vorbeschriebenen Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$.

III. Leicht lösliche amorphe Methylendigallussäure.

Diese Modification findet sich in den wässrigen Auszügen von der Darstellung der schwerlöslichen Methylendigallussäure nach etwa einwöchigem Stehen vor. Sie bildet sich ferner aus der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure (II) durch monatelanges Stehen in Mischung mit salzsäurehaltigem Wasser, sowie bei der Darstellung der schwer löslichen amorphen Modification (s. unter IV) neben letzterer. In diese verwandelt sie sich beim Erhitzen mit Salzsäure und Formaldehyd auf dem Wasserbade.

Diese amorphe Methylendigallussäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Die rothbraune Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose roth-violet gefärbt. Ihr Phenylhydrazinsalz ist zum Unterschiede von

demjenigen der schwer löslichen amorphen Methylendigallussäure (IV) in Alkohol sehr leicht löslich und daraus nicht krystallinisch zu erhalten.

Obwohl sich die bei der Analyse gefundenen Werthe mit den theoretischen nicht in vollständiger Uebereinstimmung befinden, so halten wir uns gleichwohl für berechtigt, dieser Verbindung die Zusammensetzung der Methylendigallussäure zuzuschreiben, zumal sie leicht in einen Körper übergeht, der sich als ein Anhydrid derselben darstellt.

Anhydrid, $C_{15}H_{10}O_9$.

Wird die lufttrockne amorphe Säure mit Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so nimmt sie krystallinische Beschaffenheit an, indem sie sich in nicht gut ausgebildete, kleine, prismatische Kryställchen verwandelt. Dieselben wurden fein zerrieben, bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt.

$C_{15}H_{10}O_9$. Ber. C 53.89, H 2.99.
Gef. » 53.79, » 3.41.

Der Körper besitzt demnach die Zusammensetzung eines Anhydrids der Methylendigallussäure, welches durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül der letzteren entstanden ist. Er ist unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in ätzenden Alkalien schwieriger in kohlensauren Alkalien. Die ätzalkalischen Lösungen färben sich durch Sauerstoffabsorption. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose kirschroth gefärbt. Die Verbindung ist zweifellos verschieden von dem gleich zusammengesetzten Anhydrid der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure und von der Tetraoxyxanthendicarbonsäure der folgenden Abhandlung.

IV. Schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure.

Diese Säure haben bereits Baeyer[1]) und Kleeberg[2]) in Händen gehabt, ihre Zusammensetzung aber anders gedeutet. Man gewinnt sie zweckmässig nach der von Kleeberg gegebenen Vorschrift, indem man 20 g Gallussäure in heissem Wasser löst, die kalte Lösung mit 40 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung vermischt und bis zur beginnenden Trübung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich in reichlicher Menge ein farbloses, amorphes Product aus, welches zur Entfernung leicht löslicher amorpher Methylendigallussäure (III) mehrere Male mit Wasser auf dem Wasserbade digerirt wird. Aus letzterer Säure bildet sie sich beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbade.

[1]) Diese Berichte 5, 1096. [2]) Ann. d. Chem. 263, 285.

Sie ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkalicarbonaten und in Alkalien. Beim Erhitzen verkohlt sie, ohne zu schmelzen.

Die genannten Autoren gaben ihr die Formel $C_{16}H_{12}O_{10}$. Kleeberg analysirte ein krystallinisches Phenylhydrazinsalz und ein Ammoniaksalz. Die von Kleeberg gefundenen analytischen Werthe des Phenylhydrazinsalzes stimmen bis auf den Kohlenstoffgehalt annähernd mit den für das entsprechende Salz einer Methylendigallussäure berechneten überein.

$C_{15}H_{12}O_{10}(N_2H_3 . C_6H_5)_2$. Ber. C 57.04, H 4.93, N 9.86.
Von Kleeberg gef. » 57.80, » 4.86, » 9.45.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte seine Erklärung darin finden, dass das analysirte Salz noch geringe Mengen von Phenylhydrazin enthielt, da es aus phenylhydrazinhaltigem Alkohol umkrystallisirt wurde, eine Annahme, die mit dem etwas zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt allerdings nicht gut im Einklang steht. (Phenylhydrazin enthält 66.67 pCt. C und 25.93 pCt. N.)

Aber der von Kleeberg in dem Ammoniaksalz gefundene Stickstoffgehalt entspricht demjenigen des sauren Ammoniaksalzes der Methylendigallussäure.

$C_{15}H_{12}O_{10} . NH_3$. Ber. N 3.79.
Von Kleeberg gef. » 3.62.

Anhydrid, $C_{30}H_{22}O_{19}$.

Auch diese Verbindung ist schon von Baeyer[1]) und von Kleeberg[2]) dargestellt worden. Baeyer erhielt sie durch Eintragen der amorphen Säure in siedende verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), Kleeberg durch Erhitzen mit Alkohol. Beide Autoren nehmen an, dass der Uebergang aus der amorphen in die krystallinische Form ohne chemische Veränderung vor sich gehe und sprechen ihr die wenig wahrscheinliche Formel $C_{16}H_{12}O_{10}$ zu. Die analytischen Ergebnisse sind einer anderen Auffassung nicht im Wege, nach welcher diese Verbindung ein Anhydrid ist, entstanden aus zwei Molekülen Methylendigallussäure durch Austritt eines Moleküls Wasser.

$C_{30}H_{22}O_{19}$. Ber. C 52.48, H 3.21.
Von Baeyer gef. » 52.59, » 3.39.
» Kleeberg » » 52.71, » 3.23.

Dieses Anhydrid entsteht auch beim Erhitzen der amorphen Säure mit Salzsäure-haltigem Wasser auf dem Wasserbade. Es bildet feine Nädelchen, die zur Analyse bei 105° getrocknet wurden.

$C_{30}H_{22}O_{19}$. Ber. C 52.48, H 3.21.
Gef. » 52.79, » 3.48.

[1]) l. c. [2]) l. c.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Nitrose erdbeerroth gefärbt.

Von dem gleich zusammengesetzten Anhydrid der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure ist dieses seinem ganzen Verhalten und seinen Eigenschaften nach verschieden.

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Methylendigallussäuren haben die geschilderten Versuche somit Folgendes ergeben.

Die schwer lösliche krystallinische (I) und die leicht lösliche krystallinische Säure (II) sind in die leicht lösliche amorphe Säure (III) überführbar. Andererseits lässt sich die leicht lösliche amorphe Säure (III) in die schwer lösliche amorphe Säure (IV) verwandeln. Auf die Ueberführbarkeit der schwer löslichen krystallinischen Säure (I) in die leicht lösliche krystallinische Säure (II) deutet der Umstand hin, dass die Ausbeute an ersterer abnimmt und entsprechend diejenige an letzterer wächst, wenn man die Säure (I) nach ihrer Bildung nicht sofort isolirt, sondern einige Tage in der Reactionsflüssigkeit verweilen lässt.

Methylendigallussäure,

schwer löslich, krystallinisch (I) ➤ leicht löslich, krystallinisch (II)

➤ ➤

leicht löslich, amorph (III)

▼

schwer löslich, amorph (IV).

Bezüglich der Art der Anhydridbildung sind die Methylendigallussäuren in nachstehender Weise charakterisirt.

Säure (I) und Säure (III) liefern zwei von einander verschiedene Anhydride $C_{15}H_{10}O_9$, welche durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül der Säure hervorgehen.

Säure (II) und Säure (IV) lassen zwei von einander verschiedene Anhydride $C_{30}H_{22}O_{19}$ entstehen, welche sich aus zwei Molekülen Methylendigallussäure durch Austritt eines Moleküls Wasser bilden.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen zu deuten ist. Zu ihrer Lösung würde die Bestimmung der Molekulargrösse auf kryoskopischem Wege herangezogen werden können, stände nicht die Schwerlöslichkeit in den für diesen Zweck anwendbaren Mitteln hindernd im Wege.

Ein gewisses Interesse bietet das Verhalten der Farbkörper, welche aus den vier Methylendigallussäuren durch Einwirkung von Nitrose auf deren Lösungen in concentrirter Schwefelsäure dar-

stellbar sind. Allerdings ist es uns bisher nur bei einem gelungen, die Zusammensetzung und Structur unzweifelhaft festzustellen (s. d. folg. Abhdlg.).

Sie sind in nachstehender Weise charakterisirt:

Lösung in	Farbstoff aus Säure (I)	Farbstoff aus Säure (II)	Farbstoff aus Säure (III)	Farbstoff aus Säure (IV)
conc. H_2SO_4	gelbroth	gelbroth	gelbroth	gelbroth
$NaHCO_3$	violet	violet	violet	violet
NaOH	grünlich blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	schwarzblau, wird in kurzer Zeit dunkelgrün, ist in 24 Stunden dunkelgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb	rein blau, bleibt zunächst unverändert, ist in 24 Stunden hellgelb

Hiernach scheint aus Säure (I), (III) und (IV) ein (relativ beständiger) Fluoronfarbstoff, aus Säure (II) ein (relativ vergänglicher) vielleicht aurinartiger Farbstoff (Diphenylmethanfarbstoff) zu entstehen.

Zieht man die morphologischen Eigenschaften in Betracht, so liegt es nahe, die amorphen Methylendigallussäuren als Polymere der krystallinischen aufzufassen.

46. Richard Möhlau und Leopold Kahl: Ueber Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure.

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

(Eingegangen am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Während Oxyfluorone der Benzol- wie der Naphtalin-Reihe inzwischen mehrfach dargestellt worden sind[1]), findet sich bisher nur eine Oxyfluoroncarbonsäure beschrieben, nämlich die die Carboxylgruppe am bindenden Methankohlenstoff tragende, von J. T. Hewitt und F. G. Pope[2]) durch Oxydation des Diacetylcitraconfluoresceïns gewonnene Hydroxyfluoroncarbonsäure, welche der von Möhlau vorgeschlagenen Nomenclatur gemäss richtiger als Glyoxylsäureoxyfluoron zu bezeichnen sein würde. Auffallender Weise besitzt die alkalische Lösung dieser Carbonsäure keine Fluorescenz.

[1]) R. Möhlau und P. Koch, diese Berichte 27, 2887. — L. Kahl, diese Berichte 31, 143.

[2]) Diese Berichte 29, 2824.

Die Uebertragung der Oxyfluoronbildung auf Alkylendiphenolcarbonsäuren hat vorläufig nur bei der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure zu einem positiven Resultat geführt.

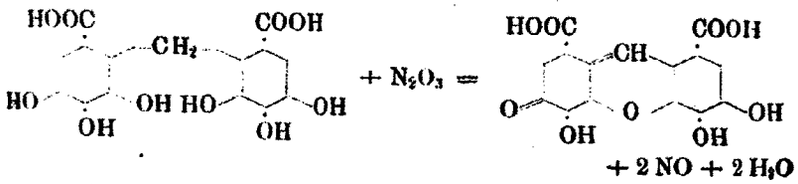
Trioxyfluorondicarbonsäure.

Löst man die in Wasser schwer lösliche, krystallinische Methylendigallussäure in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt die gelbe Lösung allmählich auf dem Wasserbade, so beobachtet man bei ungefähr 50° das Auftreten einer erst grünen, dann intensiv blauen Farbe. Erhitzt man weiter, so schlägt dieselbe in Violet um und die Masse erstarrt unter Entwickelung reichlicher Mengen schwefliger Säure zu einem schwarzen Gerinnsel. Die hier geschilderten Erscheinungen stehen mit der Bildung des neuen Farbstoffes in keinem directen Zusammenhang, auch ist es nicht gelungen, einen Einblick in den Mechanismus der sich hierbei abspielenden Reaction zu gewinnen. Die Anwendung von Chlorzink und Chloraluminium, welche sich bei der Gewinnung der Oxyfluorone bewährt hatte, führte hier nicht zum Resultat. Eine glatte Ueberführung der Methylendigallussäure in den gewünschten Farbkörper gelang aber durch Anwendung einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in concentrirter Schwefelsäure.

Vortheilhaft arbeitet man folgendermaassen:

10 g bei 100° getrockneter Methylendigallussäure werden unter Rühren in der dreissigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur gelöst. Nachdem die blaue Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist, fügt man die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäurelösung unter Rühren hinzu. Im vorliegendem Falle waren dies 2.15 ccm einer im Cubikcentimeter 1.34 g N_2O_3 enthaltenden Nitrosylschwefelsäurelösung. Die Reaction tritt sofort ein, wie an der Temperatursteigerung und an der Entwickelung von Stickoxydgas zu bemerken ist.

Der chemische Vorgang wird durch die Gleichung



ausgedrückt.

Nach dem Hinzufügen der Nitrose überlässt man die Reactionsmasse zur Vollendung der Umsetzung im bedeckten Gefäss 24 Stunden der Ruhe und schreitet dann zur Abscheidung des gebildeten Farbstoffes. Letzteren erhält man in gut krystallinischer Form in der

Weise, dass man die schwefelsaure Lösung in flachen Schalen längere Zeit an feuchter Luft stehen lässt. Man kann die Ausfällung auch durch langsames Zutropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) bewirken, hat aber dabei zu berücksichtigen, dass die Temperatur 35° nicht übersteigt. Ist die Verdünnung soweit getrieben, dass sich eine Temperatursteigerung nicht weiter bemerklich macht, so ersetzt man die Schwefelsäure durch eine verdünntere (1 : 10) und lässt diese solange zutropfen, bis der Farbstoff vollständig ausgefallen ist. Nach dieser Vorschrift arbeitend erhält man ihn in durchsichtigen, rubinrothen, prismatischen Krystallen in Verbindung mit Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen mit Wasser werden sie sofort undurchsichtig und zerfallen zu unregelmässigen Krystallen. Das so erhaltene Product wurde gut gewaschen und mehrere Male mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 70 pCt. der angewendeten Methylendigallussäure.

Da der Farbstoff in den üblichen Krystallisationsmitteln unlöslich ist, so wurde er für die Analyse durch nochmaliges Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Abscheiden in der geschilderten Weise gereinigt. Die stickstoff- und schwefel-freie Substanz wurde bei 105° getrocknet.

$C_{15}H_8O_9$.	Ber.	C 54.21,				H 2.40.		
	Gef.	54.05,	54.26,	54.04,		2.88,	2.53,	2.86.

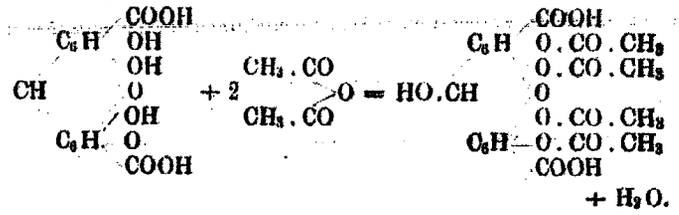
Die Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure bildet ein violettes, krystallinisches Pulver. Sie ist in kochendem Wasser wenig löslich, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz (Galleïn fluorescirt in dieser Lösung auch nicht), in kohlensauren, essigsauren und borsauren Alkalien mit violetter, in Ammoniak mit blauer, in Aetzalkalien mit grünlichblauer Farbe, ebenfalls ohne Fluorescenz.

Als Beizenfarbstoff vereinigt sie sich mit Metalloxyden zu schwerlöslichen bezw. unlöslichen Lacken.

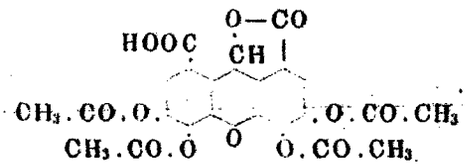
Das Calcium- und Baryum-Salz, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum gewonnen, bilden blaue, flockige, fast unlösliche Niederschläge. Die Uran-, Cer-, Nickel-, Cobalt-, Zinn-, Aluminium-, Eisen- und Chrom-Lacke sind unlöslich und von blauer bis grünlichblauer Farbe.

Durch Nachchromiren mit Kaliumbichromat und Essigsäure wird der Chromlack dunkelgrün.

Acetylderivat. Die Acetylirung der Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure sollte im Sinne der Umwandlung von Aurin in Triacetylaurin entsprechend der Gleichung:



verlaufen. Statt dessen bildet sich ein um die Bestandtheile des Wassermoleküls ärmeres Product, welches aus obigem durch Wasserabspaltung zwischen der Carbinolgruppe und einer Carboxylgruppe entstanden zu denken ist von der Constitution



Zu seiner Herstellung wurden gleiche Gewichtstheile des Farbstoffes und entwässerten essigsauren Natriums mit 4 Theilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Oelbade erhitzt. Die flüssige Masse wurde in kaltes Wasser gegossen und damit solange digerirt, bis sie vollkommen erstarrte. Das Product wurde fein zerrieben, mit warmem Wasser ausgelaugt und getrocknet. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, glänzende, zuweilen fächerartig vereinigte Blättchen erhalten, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{23}H_{16}O_{13}$. Ber. C 55.20, H 3.20.
Gef. » 55.27, 55.55, » 3.70, 3.71.

Der Acetylkörper schmilzt unter Bräunung bei 140.5—141.5°, löst sich in Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Benzol, Aether, Methylalkohol, etwas besser in Chloroform und Aceton. Beim andauernden Kochen mit Natronlauge erleidet er eine tiefergehende Veränderung. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich zunächst farblos. Die Lösung nimmt bei längerem Stehen eine rothe Färbung an, indem in Folge Verseifung der Farbstoff offenbar zurückgebildet wird.

Benzoylderivat. Zur Benzoylirung wurde 1 Theil des Farbstoffes mit 4 Theilen Benzoylchlorid im Oelbade erhitzt. Bereits bei 100° begann die Reaction, welche bei 140—150° an Heftigkeit noch zunahm. Als die Salzsäureentwickelung aufhörte, wurde das Product in Wasser gegossen und die sich ausscheidende, rothbraune, zähe Masse so lange mit heissem Wasser behandelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Das geschmolzene, beim Erkalten erstarrende Product wurde fein zerrieben, getrocknet und mit Benzol

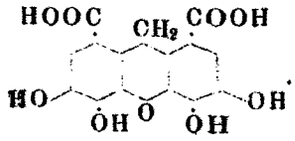
ausgekocht. Die heisse Benzollösung wurde dann mit heissem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigen Tagen hatten sich grössere Kryställchen von Schmetterlingsform ausgeschieden, welche chlorfrei waren und aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{13}H_{21}O_{13}$.	Ber. C 68.98,	H 3.22.	
$C_{30}H_{46}O_{25}$.	Ber. » 69.82,	» 3.11.	
	Gef. » 70.25, 69.87,	» 3.68, 3.76.	

Hiernach liegt nicht eine dem Acetylderivat analog zusammengesetzte Tetrabenzoylverbindung vor, sondern ein Product, welches aus zwei Molekülen der letzteren durch Wasseraustritt gebildet ist.

Der Benzoylkörper krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 250.5—252.5° zu einem rothen Oel schmelzen. In Wasser, Alkalicarbonat und Alkalilauge ist er unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe. In Aether ist er wenig, in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Aceton und Chloroform, am leichtesten in Benzol löslich.

Tetraoxyxanthendicarbonsäure,



Durch nascirenden Wasserstoff geht die Formaldehydtrioxyfluorondicarbonsäure in Tetraoxyxanthendicarbonsäure über. Als Reductionsmittel eignet sich am besten Natriumcarbonat und Traubenzucker.

5 g der Fluoronverbindung wurden in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst. Die violette Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt, mit einer concentrirten Lösung von 100 g Traubenzucker versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Reaction entfärbte sich die Flüssigkeit. Sie wurde mit 100 ccm Eisessig versetzt, nochmals aufgekocht und heiss filtrirt. Aus dem erkaltenden Filtrat schied sich das Reductionsproduct in rohem Zustande ab. Es wurde abfiltrirt, gewaschen und aus 50-procentigem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde nach 17-stündigem Erhitzen auf 130° gewichtsconstant.

$C_{15}H_{10}O_9$.	Ber. C 53.89,	H 2.99.
	Gef. » 53.67,	» 3.42.

Die Tetraoxyxanthendicarbonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol. Alkalicarbonate und Alkalien nehmen sie leicht auf. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft roth. Die Lösung

in concentrirter Schwefelsäure wird durch Natron kirschroth gefärbt, indem die Fluoroncarbonsäure regenerirt wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht Xanthen.

Acetylverbindung. 5 g Tetraoxyxanthendicarbonsäure wurden mit 5 g entwässertem Natriumacetat und 25 g Essigsäureanhydrid während 6 Stunden im Oelbade auf 170° erhitzt. Das zum Theil feste Product wurde in Wasser gegossen, die festen Theile damit zerrieben, abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen aus 50-procentiger Essigsäure unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Analyse der exsiccatortrocknen Substanz.

$C_{23}H_{18}O_{13}$. Ber. C 54.98, H 3.59.
Gef. » 55.08, » 3.62.

Die Tetraacetyltetraoxyxanthendicarbonsäure bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 241°. In Eisessig ist sie leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich.

47. Hermann Thoms: Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophanthus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin.

Aus dem Pharmaceutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter Strophanthus versteht man Milchsaft führende, strauchartige Schling- und Kletter-Gewächse, welche zu der Pflanzenfamilie Apocynaceae gehören und im tropischen Asien und Afrika heimisch sind. Die Strophanthuspflanzen enthalten starke Herzgifte und dienen in ihrer Heimath zur Bereitung von Pfeilgift. Aus den Samen von Strophanthus hispidus D. C. soll in Westafrika das Iné-Pfeilgift, aus Strophanthus Kombé Oliv. in Ostafrika das Kombé-Pfeilgift, und aus einer zwischen Sansibar und Somaliland vorkommenden Strophanthussorte das Wanika-Gift bereitet werden. Die ersten Nachrichten über diese Art Pfeilgifte gelangten Anfang der sechsziger Jahre dieses Jahrhunderts durch den englischen Reisenden Livingstone nach Europa. Versuche, Strophanthussamen an Stelle von Digitalis in der Therapie anzuwenden, fallen in dieselbe Zeit. Die Droge bewirkt in kleinen Gaben Contractionen des Herzmuskels, in grossen Gaben Herzstillstand. Erst in der Mitte der achtziger Jahre, als es englischen Drogenhändlern gelang, grössere Mengen von Strophanthussamen zu beschaffen, wurde die Einführung dieser in den Arzneischatz mit Erfolg durchgesetzt.

Das Arzneibuch für das deutsche Reich lässt als Strophanthussamen die zwei genannten Sorten verwenden, die Samen von Strophanthus hispidus und von Str. Kombé.

Ueber die chemischen Bestandtheile der Strophanthussamen liegen bisher nur dürftige Angaben vor. Hardy und Gallois[1]) isolirten zuerst den wirksamen Bestandtheil, das Strophanthin, welches sich als ein Glykosid von grosser Giftwirkung erwies. Fraser[2]) ermittelte für das schwierig zu gewinnende Glykosid die Formel $C_{16}H_{26}O_8$ oder $C_{30}H_{34}O_{10}$, während Arnaud[3]) für ein aus Kombé-Samen erhaltenes krystallisirtes Strophanthin die Zusammensetzung $C_{31}H_{48}O_{12}$ formulirte. Aus den Samen von Strophanthus glaber von Gaboon hat Arnaud[4]) ein Glykosid abgeschieden, dem er die Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_{12}$ ertheilte, und welches er für identisch mit dem aus dem Ouabaïo-Holze isolirten Ouabaïn erklärte. Einer neuen Mittheilung des genannten Autors zufolge[5]) zerfällt das Ouabaïn bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_5 + C_{24}H_{36}O_8.$$

Die abgespaltene Zuckerart ist Rhamnose.

Ausser dem Strophanthin soll sich nach Catillon[6]) in Strophanthussamen ein stickstoffhaltiger Körper vorfinden, der in Alkohol und Aether unlöslich ist und mit Säuren in Zucker und einen Körper von ausgesprochen alkaloïdischen Eigenschaften zerfällt.

Aus den Samen von Strophanthus hispidus konnte bisher nur ein amorphes Glykosid abgeschieden werden, das eine geringere Giftwirkung als das krystallisirte Strophanthin der Kombé-Samen besitzen soll.

Aus diesen Literaturangaben geht hervor, dass die verschiedenen Strophanthus-Species Strophanthine von verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Wirkung liefern. Mit Rücksicht darauf, dass das Strophanthin als Herzmittel Verwendung findet, ist es bei der grossen Giftigkeit des Körpers von Wichtigkeit, dass ein reines Präparat von constanter Zusammensetzung und Wirkung in den Handel gelangt. Zur Darstellung des Handels-Strophanthins werden nun aber nicht die Kombé-Samen benutzt, die ein krystallisirtes Präparat liefern, sondern die weit billigeren Hispidus-Samen. Die Strophanthine des Handels sind daher amorph und, wie ich mich durch eine

[1]) Journ. de Pharm. 25 (1877), 177.

[2]) Pharm. Journ, Transact. 18, 69 und 20, 207.

[3]) Comptes rendus 107 (1888), 1162; Journ. de Pharm. 19 (1889), 245.

[4]) Comptes rendus 107, 1011.

[5]) Comptes rendus 1898, 24 Januar.

[6]) Journ. de Pharm. 17 (1888), 221 und Kommentar z. Arzneibuch f. d. Deutsche Reich von Hager-Fischer-Hartwich 1896 Bd. 2, 568.

vergleichende Prüfung einiger Handelssorten überzeugte, von verschiedenen chemischen Eigenschaften, sowie — was das Bedenkliche ist — von verschiedener toxischer Wirkung. Einige dieser Strophanthine zeigten saure Reaction, die meisten enthielten in wechselnden Mengen Stickstoff. Nicht von allen Fabrikanten konnte ich in Erfahrung bringen, nach welcher Methode sie das Strophanthin dargestellt. Die Fabrikanten, die mir eine Auskunft hierüber ertheilten, hatten das von Fraser angegebene Verfahren der Darstellung des Strophanthins benutzt. Es besteht im Wesentlichen darin, dass man die vom fetten Oel befreiten Hispidus-Samen — diese enthalten ca. 25 pCt. fettes Oel — mit 70-procentigem Alkohol extrahirt, den alkoholischen Auszug verdunstet, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die wässrige Lösung mit Gerbsäure ohne Anwendung eines lösend wirkenden Ueberschusses fällt und die Fällung mit Bleioxyd eintrocknet. Aus dem Rückstand zieht man mit Alkohol das Strophanthin aus und schlägt es aus dieser Lösung durch Vermischen mit reichlichen Mengen Aether nieder.

Ein nach dieser Methode selbst bereitetes Strophanthin stellt nach dem Trocknen und Zerreiben ein schwach gelbliches, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, in welchem geringe Mengen Stickstoff nachgewiesen werden konnten. Meine Bemühungen waren zunächst darauf gerichtet, den verunreinigenden, stickstoffhaltigen Körper aus dem Strophanthin abzuscheiden, sowie die Natur dieser Stickstoffverbindung festzustellen. Es gelang mir eine Trennung dieser von dem Strophanthin durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Ammoniumsulfat. Trägt man in die nicht allzu verdünnte wässrige Strophanthin-Lösung fein gepulvertes reines Ammoniumsulfat ein, so scheidet sich das Strophanthin flockig aus. Die Flocken vereinigen sich alsbald zu einem klebrigen Teige, der an der Gefässwandung fest anhaftet, während die darüber stehende Flüssigkeit sich vollkommen klärt. In der wässrigen Flüssigkeit bleiben die stickstoffhaltigen Bestandtheile des käuflichen Strophanthins gelöst.

Nach Feststellung dieser Thatsache habe ich 3 Kilo Samen von Strophanthus hispidus, wie folgt, verarbeitet:

Die Samen wurden in einem Mörser zerstossen, durch Pressen von dem grössten Theile des fetten Oeles befreit und die letzten Antheile desselben mit Petroleumäther ausgewaschen. Die wieder getrockneten Samen wurden sodann in einem Percolator mit 70-procentigem Alkohol kalt extrahirt, der Auszug durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen.

Der wässrige Auszug wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung entstand, aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfat das überschüssige Blei ausgefällt und nunmehr

durch Eintragen von gepulvertem Ammoniumsulfat in grossem Ueberschuss das Strophanthin vollkommen abgeschieden. Es mag nicht überflüssig sein, zu erwähnen, dass ein von organischen Basen völlig freies Ammoniumsulfat zur Ausfällung benutzt wurde.

Das Filtrat von der Ammoniumsulfatfällung lieferte nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumwismuthjodidlösung[1]) einen reichlichen rothen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgend mit Wasser durch feuchtes Silbercarbonat zerlegt wurde. Nach der Abscheidung des in Lösung gegangenen Silbers aus dem Filtrat durch Salzsäure hinterblieb beim Abdampfen des salzsauren Filtrates auf dem Wasserbade ein gelblich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der sich durch die Behandlung mit kaltem absolutem Alkohol in zwei Fractionen zerlegen liess.

I. Fraction, in kaltem absolutem Alkohol leicht löslich.

Das salzsaure Salz lieferte mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das beim Veraschen starken Geruch nach Trimethylamin gab. Das durch Umkrystallisiren gereinigte und bei 105° ausgetrocknete Platinchloriddoppelsalz ergab folgende analytische Daten:

1. 0.0707 g Sbst.: 0.0222 g Pt.
2. 0.1607 g Sbst.: 0.1170 g CO_2, 0.0640 g H_2O.

$$\left[N\begin{matrix}OC_2H_5\\(CH_3)_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 . PtCl_4.$$ Ber. C 19.51, H 4.55, Pt 31.58.

Gef. » 19.85, » 4.42, » 31.4.

Das in Alkohol leicht lösliche Salz hat sich somit als das salzsaure Salz des Cholins herausgestellt.

II. Fraction, in absolutem Alkohol schwer löslich.

Aus 3 kg Samen wurden 4.2 g dieser Fraction erhalten.

Das salzsaure Salz wird aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt und bildet so grosse, farblose, glänzende Krystallblätter, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen deutlichen Geruch nach Pyridin entwickeln.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

1. 0.1102 g Sbst.: 0.1952 g CO_2, 0.0478 g H_2O.
2. 0.1563 g Sbst.: 0.2772 g CO_2, 0.0640 g H_2O.
3. 0.0697 g Sbst.: 4.6 ccm N (10°, 770 mm).
4. 0.2060 g Sbst.: 0.1670 g AgCl.

---

[1]) Ich benutzte zur Fällung die nach der Vorschrift von Kraut (Ann. d. Chem. 210, 310) hergestellte und von E. Jahns (Arch. Pharm. 1898, Bd. 235, S. 152) empfohlene Kaliumwismuthjodidlösung.

$C_7H_7NO_2 . HCl$. Ber. C 48.41, H 4.61, N 8.07, Cl 20.46.
Gef. » 48.31, 48.37, » 4.82, 4.55, » 8.01, » 20.10.

Das aus alkoholischer Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid gefällte und bei 110° getrocknete Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 215°.

1. 0.1394 g Doppelsalz: 0.0401 g Pt.
2. 0.1328 g Doppelsalz: 0.0382 g Pt.

$(C_7H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Ber. Pt 28.44.
Gef. » 28.77, 28.76.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz mit Silbercarbonat zerlegt, das Filtrat zur Ausfällung des in Lösung gehaltenen Silbers mit Schwefelwasserstoff gesättigt und eingedampft. Es hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Krystalle darbietet, die beim schnellen Erhitzen gegen 145° schmelzen.

Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Körpers.
0.0598 g Sbst.: 5.2 ccm N (15°, 770 mm).

$C_7H_7NO_2$. Ber. N 10.22.
Gef. » 10.32.

Das Verhalten des neben Cholin aus den Strophanthussamen isolirten basischen Körpers kennzeichnet diesen als zu den Betaïnen gehörig. Wie aus den vorstehenden Analysenresultaten hervorgeht, besitzt die Base die gleiche Zusammensetzung wie das Pyridinbetaïn, $C_5H_5N \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > CO$, und theilt mit diesem auch die Reaction, dass beim Erhitzen des salzsauren Salzes Pyridingeruch entwickelt wird. Dennoch ist die Base der Strophanthussamen von dem Pyridinbetaïn verschieden. Das salzsaure Salz des letzteren schmilzt[1]) ca. 60° niedriger, das freie Pyridinbetaïn ist ein sehr hygroskopischer Körper, während die freie Base der Strophanthussamen ziemlich luftbeständig ist. Auch theilt diese mit dem Pyridinbetaïn nicht die Reaction, dass beim Eintragen von Natriumamalgam in die wässrige Lösung eine intensiv blaue Färbung entsteht. Es musste also ein Isomeres des Pyridinbetaïns vorliegen.

Synthetisch dargestellte isomere Verbindungen des Pyridinbetaïns sind durch die Arbeiten von Hantzsch[2]) bekannt geworden: das Methylbetaïn der Nicotinsäure und das der Picolinsäure Ersteres wurde dann später von E. Jahns[3]) als identisch mit dem von ihm im Bockshornsamen (von Trigonella faenum graecum) aufgefundenen und mit dem Namen Trigonellin bezeichneten Alkaloïd

[1]) E. v. Gerichten, diese Berichte 15, 1251.
[2]) Diese Berichte 19, 31. [3]) Diese Berichte 20, 2840.

erwiesen. Da die gleiche Base weiterhin von E. Schulze und S. Frankfurt[1]) in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa beobachtet worden ist, so lag der Gedanke nahe, dass auch die Base der Strophanthussamen das Methylbetaïn der Nicotinsäure sein könne. Die nachfolgend verzeichneten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt.

Das salzsaure Salz der Base wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz 40-procentiger Kalilauge der Destillation unterworfen. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat wurde auf dem Wasserbade nahezu zur Trockne verdunstet und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Die mit absolutem Alkohol abgewaschenen Krystalle des ausgeschiedenen Platinchloriddoppelsalzes bilden unter dem Mikroskop goldgelbe sechsseitige Tafeln.

0.1122 g Doppelsalz (bei 101° getrocknet): 0.0463 g Pt.

$(NH_2.CH_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 41.28.
Gef. » 41.26.

Durch die Behandlung mit Alkali ist Methylamin abgespalten worden.

Das salzsaure Salz wurde in kleiner Menge mit rauchender Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und bei einer Temperatur von 250° 10 Stunden lang im Schiessofen erhitzt. Von sechs Rohren konnte der Inhalt nur eines einzigen Rohres gerettet werden. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Kaliumcarbonat genau abgestumpft und mit Cupriacetatlösung im Ueberschuss versetzt. Die hellblaue Fällung wurde nach dem Auswaschen mit heissem Wasser aufgeschüttelt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser mehrmals umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure krystallisirte in farblosen Nadeln, war unzersetzt sublimirbar und besass den Schmelzpunkt 228—229°. Sie charakterisirte sich somit thatsächlich als Nicotinsäure. Die Spaltung erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + HCl = C_6H_5NO_2 + CH_3Cl.$$

Dass die Base der Strophanthussamen mit dem Trigonellin identisch ist, liess sich ferner durch das Verhalten der Goldchloriddoppelsalze beweisen. Das durch Fällung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid erhaltene und aus Wasser umkrystallisirte Doppelsalz bot büschelförmige Krystallaggregate dar und zeigte den Schmelzpunkt 186°, während das aus Salzsäure unter Hinzufügung von Goldchlorid umkrystallisirte Doppelsalz aus grossen, glänzenden

[1]) Diese Berichte 27, 769.

Krystalltafeln vom Schmelzpunkt 197—198° bestand. Für das erstere Salz hat Jahns die Zusammensetzung $(C_7H_7NO_2)_4 . 3 HCl + 3 AuCl_3$, für das letztere $C_7H_7NO_2 . HCl + AuCl_3$ ermittelt.

In den Samen von Strophanthus hispidus sind also neben dem Strophanthin die zwei Basen Cholin und Trigonellin enthalten. Die übliche Darstellungsmethode für das Strophanthin — Fällung wässriger Auszüge mit Tannin — macht es erklärlich, dass eine stickstoffhaltige Verunreinigung, eben das Trigonellin, mit in das Präparat gelangt, da auch Trigonellin durch Gerbsäure gefällt wird und die üblichen nachfolgenden Reinigungsmethoden eine Abscheidung des Trigonellins nicht mehr gestatten.

Das nach meiner vorstehend besprochenen Methode dargestellte Strophanthin lässt sich durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether von dem anhängenden Ammoniumsulfat vollkommen befreien und bildet nach dem Trocknen ein amorphes, neutral reagirendes und stickstofffreies Product von stark toxischen Eigenschaften. Ueber meine Bemühungen, den Körper krystallisirt zu erhalten, sowie über Zusammensetzung und Spaltungen dieses Strophanthins hoffe ich bald eingehende Mittheilungen machen zu können.

48. R. Hielscher: Ueber α-Methylpyrrolin, *N*-methyl-α-methylpyrrolin und *N*-Methyl-α-Methylpyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Als Ausgangsmaterial dieser Arbeit wurde das Brompropylmethylketon, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2Br$, benutzt, aus welchem das α-Methylpyrrolin und in zweiter Reihe weitere Abkömmlinge dieser Base gewonnen wurden. Das Brompropylmethylketon wurde nach den Angaben von Lipp[1]) aus Acetopropylalkohol und Bromwasserstoffsäure dargestellt und stellte eine unter einem Druck von 60—64 mm bei 105—107° siedende Flüssigkeit dar. In 52 g 10-procentigen alkoholischen Ammoniaks (der doppelten theoretischen Menge) wurden 25 g Brommethylpropylketon gegeben. Nach kurzer Zeit fand unter Erwärmung auf 40—45° Ausscheidung von Bromammonium statt. Nach 48-stündigem Stehen wurde von diesem abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung von Alkohol und Ammoniak eingedampft, mit Wasser und sodann mit Aetzkali versetzt, wodurch eine ölige Base abgeschieden wurde. Dieselbe wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei sie schon mit den ersten Antheilen des Destillats überging, durch Kaliumcarbo-

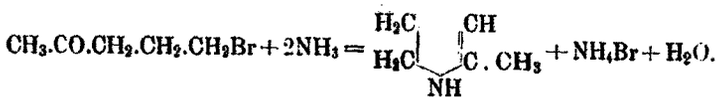
[1]) Diese Berichte 22, I, 1196.

nat aus dem Destillat abgeschieden und über Kaliumcarbonat bei 60—70° getrocknet. (Aetzkali ist zum Trocknen ungeeignet, da die Base hierdurch zersetzt wird.) Die Base enthielt noch reichliche Mengen Ammoniak, welche erst bei längerem Erwärmen über Kaliumcarbonat allmählich entweichen. Bei dem Versuch, die trockne und ammoniakfreie Base unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, wurde wohl eine zwischen 95—97° übergehende Flüssigkeit erhalten, doch wurde der grösste Theil der Substanz unter Braunfärbung zersetzt. Unter einem Druck von 110—116 mm ging hingegen der grösste Theil der Base zwischen 50—51° über. Dieselbe ist eine pyridinartig riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 0.8995 bei 22°.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der eines Methylpyrrolins:

C_5H_9N.	Ber. C 72.29,	H 10.84,	N 16.87,
	Gef. » 72.14, 72.06,	» 11.23, 11.05,	» 17.19, 17.06.

Es hatte mithin bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brompropylmethylketon Ersatz des Broms durch die Amidogruppe und Abspaltung von Wasser stattgefunden:



$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br + 2NH_3 = \begin{matrix} H_2C & & CH \\ H_2C & & C.CH_3 \\ & NH & \end{matrix} + NH_4Br + H_2O.$$

Das α-Methylpyrrolin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser und besitzt sehr stark basische Eigenschaften. Bei längerer Aufbewahrung bräunt es sich unter Zersetzung.

Das salzsaure Salz erstarrt im Vacuum-Exsiccator, zerfliesst aber an der Luft in kürzester Zeit. Das Goldsalz, welches sich bei längerem Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt, bildet lange Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und in heissem Wasser leicht lösen. Schmp. 108°.

$C_5H_9N.HCl + AuCl_3$.	Ber. Au 46.58.
	Gef. » 46.64, 46.71.

Das Platinsalz, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, aus Alkohol aber gut umkrystallisirt werden kann, bildet schwertförmige Krystalle und schmilzt bei 141—142°, beginnt sich aber schon bei 130° zu schwärzen.

$(C_5H_9N.HCl)_2 + PtCl_4$.	Ber. Pt 33.81.
	Gef. » 33.65, 33.94.

Das Quecksilbersalz scheidet sich ölig ab und konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Noch energischer als Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temperatur Methylamin auf Brompropylmethylketon ein. Zu der durch Eis

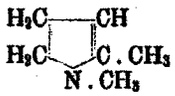
gekühlten 33-procentigen Lösung von Methylamin wurde allmählich Brompropylmethylketon gegeben und die Mischung sodann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war das Bromür völlig verschwunden, hingegen befand sich auf dem roth gefärbten Kolbeninhalt eine dicke harzartige Masse. Aus der von dieser getrennten wässrigen Schicht wurde die Base durch Kali abgeschieden und mit Wasserdämpfen destillirt. Die weitere Reinigung geschah, wie oben für das α-Methylpyrrolin angegeben.

Ich erhielt hierbei eine unter 93—96 mm Druck zwischen 53° und 54° übergehende Base. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck trat Zersetzung ein.

Wie die Analyse zeigt, ist die Reaction in analoger Weise verlaufen, wie bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Brompropylmethylketon.

$C_6H_{11}N$. Ber. C 74.23, H 11.34, N 14.43.
Gef. » 73.97, 74.00, » 11.71, 11.70, » 14.56, 14.36.

Es ist mithin *N*-Methyl-α-methylpyrrolin:



entstanden. Erwärmt man die Base in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade mit Jodmethyl, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols eine weisse Krystallmasse, welche das Trimethylpyrrolylammoniumjodid darstellt.

Das *N*-Methyl-α-Methylpyrrolin ist eine farblose, stark pyridinartig riechende Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Ihr spec. Gewicht ist bei 22° 0.9333. Die Base ist in der 8—9-fachen Menge Wasser unter starker Erwärmung löslich. Ebenso löst sie sich in Alkohol und Aether. Bei längerem Aufbewahren bräunt sie sich. Die Ausbeute an constant siedender Base betrug 20—22 pCt. der Theorie.

Das salzsaure Salz ist äusserst zerfliesslich, zur Analyse eignen sich hingegen das Gold- und Platin-Doppelsalz.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Dasselbe bildet Nadeln, die bei 159° schmelzen, sich aber schon vorher schwärzen.

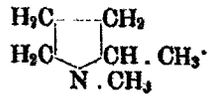
$C_6H_{11}N.HCl + AuCl_3$. Ber. Au 45.08.
Gef. » 45.29, 45.37.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, und kann aus diesem gut umkrystallisirt werden. Das Salz bräunt sich bei 140° und schmilzt unter Aufbrausen bei 172—173°.

$(C_6H_{11}N.HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 32.24.
Gef. » 32.10, 32.40.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolin in *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolidin über. 8 g *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolin wurden in 70—80 g Wasser gelöst, 90 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 und 30 g Zinn hinzugefügt und 15 Stunden lang erhitzt. Sodann wurde abermals Zinn und Salzsäure zugegeben und nochmals 15 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts wurde die wässrige Lösung von rückständigem Zinn und einer obenauf schwimmenden theerartigen Masse getrennt, mit Kalilauge übersättigt und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Destillat konnte durch Pottasche nur ein Theil der übergegangenen Base abgeschieden werden, der Rest wurde der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Die über Pottasche unter Erwärmen getrocknete Base ging bei der Destillation zwischen 86° und 89° über. Nachdem die Temperatur 89° überschritten hatte, begann ein plötzliches Steigen der Temperatur bis auf 120°. Von 120—132° ging noch etwas unangegriffenes *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolin über, sodann stieg das Thermometer bis auf 200°. Bei 203—204° ging eine geringe Menge eines schweren gelben Oels über, welches nicht weiter untersucht wurde. Der zwischen 86° und 89° übergegangene Antheil wurde nochmals destillirt und lieferte eine constant zwischen 87° und 88.5° siedende Base. Die Ausbeute an derselben betrug 15—18 pCt. der Theorie.

Wie die Analyse zeigt, ist das *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolidin enstanden:



$C_6H_{13}N$. Ber. C 72.73, H 13.13, N 14.14.
Gef. » 72.41, 72.53, » 13.36, 13.33, » 14.51, 14.33.

Das *N*-Methyl-*α*-Methylpyrrolidin ist eine piperidinartig und zugleich stechend ammoniakalisch riechende, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser. Ihr spec. Gewicht beträgt 0.8299 bei 20°. Das salzsaure Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Goldsalz ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen in diesen Lösungsmitteln. Es wurde daher aus Aether umkrystallisirt, in dem es ebenfalls leicht löslich ist und aus dem man es in schön krystallinischer, stäbchenförmiger Structur erhält. Es beginnt bei 160° sich zu schwärzen und schmilzt bei 179—180°.

$C_6H_{13}N.HCl + AuCl_3$. Ber. Au 44.88.
Gef. » 44.97, 44.70.

Das Platindoppelsalz konnte nur als Syrup erhalten werden.

49. H. Röhmer: Ueber Condensationen des Furfurols und Furfuracroleïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Ausgehend vom Furfurol bemühte ich mich, dasselbe entsprechend seinem Verhalten bei andern Condensationen zuerst mit zwei Säuren, Brenztraubensäure und Phenylessigsäure, zu condensiren, und versuchte dann, vom Furfuracroleïn ausgehend, eine neue Reihe von Condensationen.

Furalbrenztraubensäure, $C_4H_3O.CH:CH.CO.COOH$.

1 Theil Furfurol, 1 Theil Brenztraubensäure und 3 Theile Eisessig werden etwa 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; zu der schwarz gefärbten Flüssigkeit setzt man Natronlauge und erhält so einen voluminösen Niederschlag. Löst man denselben in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten des Aethers einen Krystallbrei, der durch Ausstreichen auf Thonteller von dem noch anhaftenden braunen Oel befreit wird. Wird er aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man hellgelb gefärbte Nadeln, die in Aether, Alkohol und Aceton leicht löslich sind und bei 110° unter Braunfärbung schmelzen. Die Analyse bestätigte die oben angeführte Formel.

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.
Gef. » 57.72, » 3.98.

Furalbrenztraubensäure-äthylester, $C_4H_3O.CH:CH.CO.COOC_2H_5$.

Entsprechend dem Verhalten der Brenztraubensäure bei der Esterbildung [1]) wurden äquimolekulare Mengen von Furalbrenztraubensäure und absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es bildet sich eine braun gefärbte Flüssigkeit; nach Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man nach dem Verdunsten desselben lange, sternförmig zusammenstehends Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt hellgelb gefärbte Nadeln ergeben, welche bei 44—45° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse ergab:

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.86, H 5.16.
Gef. » 61.61, » 5.35.

[1]) Diese Berichte 28, 3257.

Das Baryumsalz der Säure wurde durch Zusatz von Barythydrat zur wässrigen Lösung der Säure erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich.

Furalphenylessigsäure, $C_4H_3O.CH:C<^{C_6H_5}_{COOH}$.

10 g phenylessigsaures Natrium, 6 g Furfurol, also im Verhältniss der Molekulargewichte, und 24 g Essigsäureanhydrid werden in einem Rundkolben mit Luftkühler 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das noch flüssige, schwarz gefärbte Reactionsproduct wird in Wasser gegossen; es tritt Trübung ein und nach kurzer Zeit scheiden sich Krystallnadeln ab, während am Boden ein schwarzer, harziger Rückstand entsteht. Man erhitzt nun zum Sieden und erhält nach mehrmaligem Auskochen des schwarzen Rückstandes weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° getrocknet, bei 143 — 144° schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich sind. Die Analyse ergab:

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.94, H 4.67.
Gef. » 72.75, » 4.77.

Furalphenylessigsäure-Piperid,

$C_4H_3O.CH:C<^{C_6H_5}_{CO.NC_5H_{10}}$.

Ausgehend von der von Scholtz[1]) angegebenen Methode zur Darstellung künstlicher Piperine, wurde obiges Piperid dargestellt, indem molekulare Gewichtsmengen von Furalphenylessigsäure und Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen unter Fernhaltung jeder Feuchtigkeit gemischt wurden. Das entstehende flüssige Chlorid der Säure wird mit trocknem Benzol aufgenommen und zu einer überschüssigen Menge von ebenfalls in Benzol aufgenommenem Piperidin gebracht; es entsteht sofort ein Niederschlag von salzsaurem Piperidin, während sich die Flüssigkeit erwärmt und bräunt. Mit Benzol ausgewaschen, und mit verdünnter Salzsäure, dann mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt, hinterbleibt nach dem Verdunsten des Benzols eine schwer flüssige, schwarze Masse, die nur theilweise erstarrt. Kocht man dieselbe wiederholt mit Alkohol aus, so bleiben schwach roth gefärbte Nadeln zurück, die nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, weisse, glänzende Blättchen liefern, welche bei 105° schmelzen und einen pfefferartigen Geschmack haben. Die Analyse ergab:

$C_{18}H_{19}O_2N$. Ber. N 4.96, C 76.87, H 6.76.
Gef. » 5.18, » 76.61, » 6.94.

[1]) Diese Berichte 28, 1195.

Condensationen des Furfuracroleïns.

Um eine bessere Ausbeute an dem von Schmidt[1]) dargestellten Furfuracroleïn zu erhalten, wurden 10 g Furfurol, 20 g Aldehyd, 1000 g Wasser und 50 g 10-procentige Natronlauge auf nur 40° erwärmt, die durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Lösung des braunen Oeles über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Der bei 33 mm Druck und 120—150° siedende Theil wird gesondert aufgefangen, einige Zeit stehen gelassen und dann nochmals im Vacuum destillirt.

Condensation mit Aceton.

Das so erhaltene Furfuracroleïn löst sich in Aceton leicht auf; setzt man zu einer Lösung von 2 g Furfuracroleïn in 4 g Aceton 80 g Wasser und 2 g 10-procentige Natronlauge, so scheiden sich in der Kälte gelb gefärbte Blättchen ab; krystallisirt man diese aus verdünntem Alkohol um, so erhält man gelbe, blattförmige Krystalle, welche bei 33 — 34° schmelzen, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse ergab die der Formel:

$$C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

entsprechenden Werthe.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 73.81, » 6.36.

Das Oxim wurde erhalten, indem 4 Theile salzsaures Hydroxylamin, 8 Theile krystallisirtes kohlensaures Natrium in 20 Theilen Wasser gelöst und zu einer Lösung von 8 Theilen Furfuracroleïn-Aceton gesetzt wurden. Man erhielt so einen schwach gelb gefärbten, krystallinischen Körper, der bei 122—123° schmilzt und entsprechend der Formel

$$C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_3$$

ergab:

Ber. C 67.79, H 6.21, N 7.909.
Gef. » 67.61, » 6.39, » 8.12.

Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie die des Furfuracroleïn-Acetons.

Furfuracroleïn-Acetophenon,
$C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$.

3 g Furfuracroleïn, 2 g Acetophenon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und hierzu 4—5 Tropfen 10-procentiger Natronlauge gesetzt; nach einiger Zeit schieden sich gelbe Oeltropfen ab, die bald erstarren, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden und so sternförmig

[1]) Diese Berichte 13, 2342.

zusammenstehende Nadeln ergeben, die in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich sind und bei 52—53° schmelzen. Die Analyse ergab:

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. H 5.36, C 80.36.
Gef. » 5.45, » 80.19.

Das Semicarbazid dieses Condensationsproductes,

$$C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{H_2N.OC.NH.N}{\|}}{C}.C_6H_5,$$

wurde erhalten, indem zu einer Lösung von 1 g Furfuracroleïn-Acetophenon in möglichst wenig Alkohol 1 g salzsaures Semicarbazid und 1 g essigsaures Kalium gesetzt wurden. Giesst man hierzu soviel Wasser, bis eine geringe Trübung eintritt, so erhält man ungefähr 1 cm lange Nadeln, die bei 59—60° schmelzen, in Aether, Aceton, Alkohol leicht löslich sind und deren Analyse ergab:

$C_{16}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 68.33, H 5.34, N 14.95.
Gef. » 68.09, » 5.55, » 15.21.

Furfuracroleïnessigsäure, $C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.COOH$.

Zur Darstellung dieser Säure werden 1 Theil Furfuracroleïn, 1 Theil geschmolzenes essigsaures Natrium und 2 Theile Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Der nach dem Erkalten gebildete Krystallkuchen wird mit Natronlauge aufgenommen und dann mit Schwefelsäure angesäuert; es entsteht ein voluminöser Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, mikroskopisch kleine, schwachgelbe Nadeln liefert, welche bei 153—154° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind; die Analyse ergab:

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.84, H 4.88.
Gef. » 65.67, » 5.01.

Furfuracroleïnmalonsäurediäthylester,

$$C_4H_3O.CH:CH.CH:C\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

3 g Furfuracroleïn, 3 g Malonsäurediäthylester, 9 g Essigsäureanhydrid werden 8 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Das schwarz gefärbte Reactionsproduct wird zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen; es scheidet sich ein braunes Oel ab, welches durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Man trocknet über Chlorcalcium, behandelt mit Thierkohle und erhält eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die im Vacuum destillirt wird. Das bei 33 mm Druck und bei 210—211° siedende, hellgelb gefärbte Oel besitzt schwachen Geruch, ist mit Aether, Alkohol, Aceton in jedem Verhältniss, mit Wasser nicht mischbar.

Die Analyse ergab:

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 63.64, H 6.06.
Gef. » 63.62, » 6.30.

Furfuracroleïnphenylessigsäure,

$$C_4H_3O.CH:CH.CH:C\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

2 g Furfuracroleïn, 2.6 g phenylessigsaures Natrium, 8 g Essigsäureanhydrid werden 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Giesst man die schwarz gefärbte Flüssigkeit in Wasser, so tritt Trübung unter Ausscheidung eines schwarzen harzigen Rückstandes ein. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält so einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt wird; man erhält so eine flockig krystallinische Masse, die bei 212—213° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die Analyse ergab:

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.81, » 5.29.

Furfuracroleïnbrenztraubensäure,

$C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.COOH$.

2 g Furfuracroleïn, 2 g Brenztraubensäure, 6 g Eisessig werden auf dem Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt. Die beim Erkalten entstehende schwarze, gallertartige Masse wird mit kohlensaurem Natrium aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man trocknet über Chlorcalcium und erhält beim Verdunsten lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Die Analyse ergab:

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.50, H 4.11.
Gef. » 62.21, » 4.42.

Semicarbazid des Furfuracroleïns.

Löst man 2 g Furfuracroleïn in Wasser und setzt hierzu 2 g salzsaures Semicarbazid und 2 g essigsaures Kalium, so tritt nach kurzer Zeit, namentlich bei starkem Schütteln, ein brauner, flockiger Niederschlag ein, der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so eine gelbe, krystallinische Masse, die in Aether, Alkohol, Aceton ziemlich leicht löslich ist, und unscharf zwischen 215—219° schmilzt. Die Analyse ergab:

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.47.
Gef. » 53.44, » 5.26, » 23.75.

50. A. Ladenburg: Isomerieen in der Piperidinreihe.

[Eingegangen am 16. Februar.]

Vor längerer Zeit habe ich gezeigt, dass die Aldehyde sich direct zu α-substituirten Pyridinbasen addiren können, und ich konnte so u. A. aus dem α-Picolin und Formaldehyd das α-Picolylalkin darstellen:

$$C_5H_4N.CH_3 + CH_2O = C_5H_4N.CH_2.CH_2.OH.$$

Dieses liess sich durch Natrium und Alkohol zu dem Pipecolylalkin reduciren:

$$C_5H_4(CH_2.CH_2.OH)N + H_6 = C_5H_9(CH_2.CH_2.OH)NH,$$

und die so erhaltene secundäre Base wurde durch methylschwefelsaures Kalium in das tertiäre *N*-Methyl-α-Pipecolylalkin verwandelt:

$$C_5H_9(CH_2.CH_2.OH)NH + CH_3.SO_4K$$
$$= C_5H_9(CH_2.CH_2.OH)N.CH_3, HSO_4K.$$

Aus der letzteren Base hatte ich gehofft, durch Entziehung von 2 Wasserstoffatomen Tropin darzustellen, was mir aber bisher nicht gelungen ist.

Einige Jahre später hat Lipp, dem auch das Ziel einer Tropinsynthese vorschwebte, aus dem Bromür des Acetobutylalkohols durch Ammoniak eine Base erhalten, die durch Addition von 2 H in α-Pipecolin überging. Auf Grund des Nachweises der Identität seiner Base mit α-Pipecolin konnte er daher die von ihm aufgefundene Reaction folgendermaassen formuliren [1]):

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + NH_3 = \begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH \\ H_2C \diagdown \quad \diagup C.CH_3 \\ NH \end{array} .HBr + H_2O.$$

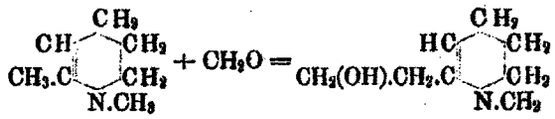
Als er dann statt Ammoniak Methylamin auf das Brombutylmethylketon einwirken liess, konnte er mit Recht die entsprechende, am Stickstoff methylirte Base erwarten:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ CH_3.C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ N.CH_3 \end{array}$$

Diese letztere Base addirte ein Molekül Formaldehyd und lieferte eine Verbindung von der Formel $C_8H_{15}NO$, deren Identität mit Tropin er für möglich gehalten hatte, die sich aber davon wesentlich ver-

[1]) Ann. d. Chem. 289, 173.

schieden erwies. Er hatte nämlich die Einwirkung des Formaldehyds in folgender Weise formulirt:



und erwartete mit Sicherheit, die durch Addition von H_2 entstehende Base mit dem von mir erthaltenen, oben erwähnten, *N*-Methyl-α-Pipecolylalkin identisch zu finden. Als er aber bei der Reduction eine Base mit anderen Eigenschaften erhielt, suchte er die Verschiedenheiten dadurch plausibel zu machen, dass er die von mir erhaltenen Körper als unrein erklärte.

Diese Beschuldigung habe ich schon in einer früheren Abhandlung zurückgewiesen, indem ich meine Körper von neuem darstellte, alle Analysen revidirte, aber auch zeigte, dass die beobachteten Unterschiede in den Schmelz- und Siede-Punkten unmöglich durch Verunreinigungen erklärt werden können [1]).

In der Folge habe ich nun auch die von Lipp entdeckten Verbindungen dargestellt und sie direct mit den nach meiner Methode gewonnenen Körpern verglichen, dann aber auch das Gleiche durch meine Schüler Krügel, Brandt, Meissner, Theodor und Rosenzweig ausführen lassen für Verbindungen, die am Stickstoff äthylirt und propylirt waren und z. Th. statt durch die Einwirkung des Formaldehyds durch Behandlung des Acetaldehyds dargestellt waren. Bei allen diesen Verbindungen konnte nachgewiesen werden, dass die nach den 2 verschiedenen Methoden hergestellten, gleich zusammengesetzten Körper wesentlich verschiedene Eigenschaften besassen, sodass dadurch der sichere Beweis geführt wurde, dass Isomerie vorlag.

Was die Art dieser Isomerie betrifft, so habe ich zunächst an Stereoisomerie gedacht, und diese war nur durch den asymmetrischen Stickstoff möglich.

Ich habe daher versucht, Körper der einen Reihe in solche der andern umzuwandeln durch Erhitzen mit Natrium-äthylat oder Natrium-amylat, aber alle diese Versuche, die namentlich von cand. Brandt ausgeführt wurden, erwiesen sich als vergeblich, was entschieden gegen die Ansicht einer Stereoisomerie sprach.

Ich habe dann ferner die durch Abspaltung von Wasser aus den methylirten und äthylirten Alkinen entstehenden Verbindungen, die von Lipp je als identisch angesehen worden waren, von neuem verglichen und auch hier Unterschiede gefunden.

[1]) ibid. 295, 370.

So ward es schliesslich nothwendig, die Structurformeln der von Lipp dargestellten Alkine endgültig festzustellen, da die Lipp'sche Ansicht über die Einwirkung des Formaldehyds keineswegs bewiesen war.

War die Lipp'sche Formulirung richtig, das von ihm durch Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyl-*α*-Pipecoleïn dargestellte Alkin wirklich *N*-Methyl-*α*-Pipecoleïnalkin

$$C_5H_7(CH_2 . CH_2 . OH)N . CH_3$$

und war daraus durch Reduction *N*-Methyl-*α*-Pipecolylalkin entstanden:

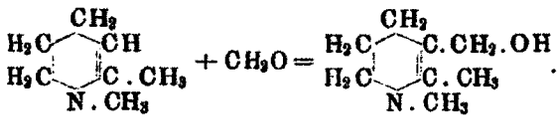
$$C_5H_9(CH_2 . \overset{\alpha}{C}H_2 . OH)N . CH_3,$$

so musste die durch Wasseraustritt gewonnene Base *N*-Methyl-*α*-Vinylpiperidin sein:

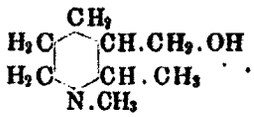
$$C_5H_9(CH = CH_2)N . CH_3.$$

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich diese Base in die um 2 H reichere übergeführt, dabei aber einen Körper erhalten, der sich als wesentlich verschieden vom *N*-Methyl-*α*-Aethylpiperidin erwies. Bei der Behandlung mit Salzsäure spaltete er Chlormethyl ab und lieferte eine mit *α*-Aethylpiperidin isomere Base, deren Chlorhydrat durch Destillation über Zinkstaub eine Base von der Zusammensetzung des Aethylpyridins lieferte, die aber mit *α*-Aethylpyridin nicht identisch war. Die nähere Untersuchung derselben lehrte, dass sie identisch war mit *β*-Aethylpyridin, da sie sowohl bei vollständiger, wie bei unvollständiger Oxydation nur Nicotinsäure lieferte und in ihren Eigenschaften mit den vorliegenden Angaben über das *β*-Aethylpyridin sehr nahe übereinstimmte. Auch zeigte sich die Piperidinbase mit *β*-Aethylpiperidin und die methylirte Base mit *N*-Methyl-*β*-Aethylpiperidin identisch.

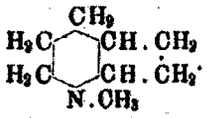
Daraus folgt, dass Lipp die von ihm aufgefundene Reaction ganz unrichtig gedeutet hat. Die Einwirkung des Formaldehyds auf das *N*-Methyl-*α*-Pipecoleïn erfolgt wahrscheinlich nach folgender Gleichung



Das so entstandene *N*-Methyl-*α*-Pipecoleïn-*β*-Alkin liefert durch Addition von 2 Wasserstoffatomen die entsprechende Pipecolinbase



Bei der Wasserabspaltung, die von Lipp durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure ausgeführt wurde, tritt innere Condensation der in Orthostellung befindlichen Seitenketten ein und es entsteht ein viergliedriger Ring



Die Base, für welche der Name *N*-Methyl-*α*-*β*-Aethylenpiperidin vorgeschlagen wird, spaltet sich durch lange Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu *N*-Methyl-*β*-Aethylpiperidin auf.

Diese, nicht gerade naheliegende und auch nicht endgültig bewiesene Auffassung, scheint mir vorläufig die einzige, welche eine Erklärung der Thatsachen gestattet, ohne eine Umlagerung anzunehmen.

Indem ich mir vorbehalte, in einer ausführlichen Abhandlung in den Annalen diese Ansichten eingehender zu begründen, mögen mir hier noch einige Schlussbemerkungen gestattet sein.

Dass die aus *N*-Methyl-*α*-Pipecolein und Formaldehyd dargestellte Base mit Tropin nicht identisch ist, erklärt sich jetzt ohne Weiteres und kann nicht mehr als Argument gegen meine Tropinformel geltend gemacht werden, wie dies von manchen Seiten, u. A. von Bernthsen in seinem bekannten Lehrbuch, geschehen ist.

Die eigenthümliche Auffassung über die Addition von Formaldehyd, die hier geltend gemacht wurde, soll allgemein geprüft werden und ist in einigen Fällen, u. A. bei den Terpenen, bestätigt gefunden worden.

Meinem Assistenten, Dr. Neugebauer, und meinen schon oben genannten Schülern, die mich bei dieser Arbeit eifrig unterstützten, sage ich hiermit besten Dank.

---

51. A. Ladenburg: Ueber das α-Aethylpiperidin und sein Methylderivat.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Wie in der vorhergehenden Mittheilung ausgeführt wurde, hatte ich geglaubt, durch Reduction der von Lipp dargestellten und von ihm Methyl-α-Vinylpiperidin genannten Base, die jetzt als Methyl-α-β-Aethylenpiperidin erkannt wurde, das Methyl-α-Aethylpiperidin und daraus durch Entmethylirung das α-Aethylpiperidin zu erhalten.

Nun sind diese beiden Basen allerdings früher von mir beschrieben worden [1]), doch waren sie damals nicht aus chemisch reinem α-Aethylpyridin dargestellt worden, sodass die früheren Angaben einer Controlle bedurften.

Ich habe daher jetzt wieder nach der früher schon beschriebenen Methode α-Aethylpyridin dargestellt und dies von dem gleichzeitig entstehenden γ-Aethylpyridin zunächst durch vielfache Fractionirung gereinigt. Der bei 146—152° siedende Theil wurde dann in Quecksilbersalz verwandelt und dieses durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Schliesslich erhält man ein nicht scharf bei 105° schmelzendes Salz, aus dem das bei 147—150° siedende α-Aethylpyridin abgeschieden wurde [2]).

Diese Base wurde durch Natrium und Alkohol reducirt. Zur Reinigung wurde das Chlorhydrat stark gepresst, dann in wenig Alkohol gelöst und durch Aether gefällt. Die daraus abgeschiedene Base sott von 141—143° und hatte ein spec. Gewicht von 0.8666 bei 0°. (Früher war der Sdp. 142—145° und das spec. Gewicht zu 0.8674 angegeben worden.)

Das Chlorhydrat wurde aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirt und so in ganz weissen feinen Prismen erhalten, die bei 178—181° schmelzen.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes, den ich früher zu 178° angegeben hatte, wurde jetzt zu 189° gefunden. Der Zersetzungspunkt liegt bei 191°.

Das Goldsalz, das früher überhaupt nicht im krystallinischen Zustande dargestellt werden konnte, wurde jetzt als krystallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen der concentrirten Lösungen erhalten. Aus heissem Wasser krystallisirt, erhält man schöne gelbe Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 129—130° schmelzen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 247, 72.

[2]) Diese Methode ist offenbar nicht so gut, wie die früher angegebene, bei welcher das Goldsalz getrennt wurde.

Die Goldbestimmung ergab:

Ber. Au 43.36. Gef. Au 43.10.

Die Methylirung der Base geschah durch Erwärmung der wässrigen Lösung, der etwas Alkohol zugesetzt wurde, mit der 8-fachen Menge methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaction wurde angesäuert und der Alkohol abdestillirt, dann aus alkalischer Lösung die Base mit Wasserdampf übergetrieben, diese in das Chlorhydrat verwandelt und dann mit $NaNO_2$ erwärmt. Das ausgeschiedene Nitrosamin wurde durch Aether aus saurer Lösung entfernt und aus dem Rückstand die Base abermals mit Wasserdampf destillirt; diese wurde über Kali getrocknet und destillirt.

Sie siedet bei 150—151.5° (früher 147—151°), das spec. Gewicht bei 0° ist 0.8515 (früher 0.8495). Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, ist aber etwas zerfliesslich.

Das Platinsalz habe ich nicht krystallisirt erhalten.

Das Goldsalz, das früher nicht untersucht wurde, ist schwer löslich und fällt als amorphes Pulver, das sich aber bald in undeutliche Krystalle verwandelt. Beim Umkrystallisiren erhält man kleine Körner, die sich bei näherer optischer Untersuchung als gut ausgebildete monokline Krystalle ergeben, die bei 122—123° schmelzen.

Die Goldbestimmung ergab:

$C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Ber. 42.06. Gef. 42.22.

Auch das Quecksilbersalz ist schwer löslich und krystallisirt in kleinen, würfel-ähnlichen, rhomboëdrischen Krystallen.

52. A. Ladenburg: Ueber das *N*-Methylpipecolin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

So lange ich noch der Meinung war, dass die Verschiedenheit der von Lipp dargestellten Alkine mit den von mir gewonnenen auf Stereoisomerie beruhe (vergl. die vorhergehende Mittheilung über Isomerieen in der Piperidinreihe), musste ich erwarten, ähnliche Isomeriefälle auch bei anderen Körpern der Piperidinreihe zu finden. Da ich nun bei einer Darstellung des *N*-Methylpipecolins nach meiner Methode, d. h. durch Reduction des Picolins und Methylirung mittels methylschwefelsaurem Kalium, wobei die nicht methylirte Base als Nitrosamin entfernt wird, eine Base erhalten hatte, die in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich abwich von den Angaben Lipp's, der diese Base aus Acetobutylalkohol und Methylamin und darauf folgende

Reductionen gewonnen hatte [1]), so sah ich mich veranlasst, die Base nach den verschiedenen Methoden darzustellen und die Eigenschaften zu vergleichen, wodurch die Identität derselben nachgewiesen wurde. Gleichzeitig wurden aber doch nicht ganz unerhebliche Differenzen mit Lipp's Angaben constatirt, sodass ich die richtigen Angaben nochmals hier zusammenstelle:

Der Siedepunkt liegt übereinstimmend mit den Angaben von Merling und Lipp bei 127° unter 760.8 mm Druck. Der corrigirte Siedepunkt ist 127.9°.

Die Analyse ergab:

Ber. C 74.13, H 13.43.
Gef. » 74.33, » 13.27.

Das spec. Gewicht (auf Wasser von 4° bezogen) ergab:

	für die Base aus Pipecolin,	für die Base aus Acetobutylalkohol
bei 0° . . .	0.8362	0.8372,
» 15° . . .	0.8241	0.8253,
» 30° . . .	0.8125	0.8137.

Der Schmelzpunkt des Platinsalzes wurde zu 183—184° gefunden, und blieb auch beim Umkrystallisiren unverändert. Denselben Schmelzpunkt giebt Merling an, während Lipp 194—195° als Schmelzpunkt bezeichnet.

Das Goldsalz ist schwer löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 199—201°, welche Temperatur auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren wieder gefunden wurde. Lipp giebt 215—216° an.

Der Schmelzpunkt des Pikrats wurde zu 235 — 236° gefunden, während Lipp 240—241° angiebt.

Das Zinndoppelsalz, aus der Lösung des Chlorhydrates durch concentrirte Zinnchlorürlösung krystallinisch gefällt, wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in schönen Nadeln gewonnen, die bei 129 — 130° schmelzen. Die Zinnbestimmung führte zur Formel $C_7H_{15}N.HCl, SnCl_2$.

Ber. Sn 34.95. Gef. Sn 35.22.

Das Platinsalz des Chlormethylats dieser Base, dessen Schmelzpunkt Lipp nicht angiebt, schmilzt bei 222° unter Zersetzung, schwärzt sich aber schon bei 214°.

Das entsprechende Goldsalz, das noch nicht bekannt ist, ist in Wasser ungemein schwer löslich, lässt sich aber aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und bildet dann undeutliche Krystalle, die bei 258° ohne vorherige Schwärzung schmelzen.

[1]) Lipp, Ann. d. Chem. 289, 226.

58. H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosobasen[1].

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nachdem die Reactionsfähigkeit des Diazomethans gegen Nitrosobenzol[2]) festgestellt war, wurde auch das Verhalten jener Verbindung gegen aromatische Nitrosobasen, zunächst gegen Nitrosomethylanilin, dann gegen Nitrosoanilin, Nitrosodiäthylanilin und *m*-Oxy-nitrosodiäthylanilin untersucht.

Die Versuche führten zu Substanzen, welche die allgemeinen Reactionen des aus Diazomethan und Nitrosobenzol entstehenden Glyoxim-*N*-phenyläthers zeigen, sich von demselben nur durch ihre rothe Farbe und ihren basischen Charakter unterscheiden und daher als Derivate jener Verbindung zu betrachten sind.

Tetramethyldiamido-Glyoxim-N-phenyläther,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.N.\underset{\diagdown O}{\overset{|}{C}}H - \underset{O \diagup}{\overset{|}{C}}H.N.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

In die ätherische Diazomethanlösung, welche je 10 ccm Nitrosomethylurethan liefert, wurden allmählich je 6 g gepulvertes reines Nitrosodimethylanilin eingetragen, worauf unter lebhafter Stickstoffentwickelung fast augenblicklich ein dunkelrothes Pulver ausfällt; dasselbe beträgt nach dem Auswaschen mit Aether gegen 6.5 g und enthält über 60 pCt. des Glyoximäthers. Zur Isolirung desselben wird das Rohproduct entweder im Soxhlet mit Chloroform extrahirt, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden, rothen Nädelchen sich abscheidet, oder aus seiner Lösung in Eisessig durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Aus der Mutterlauge lässt sich eine Base in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 224—225° isoliren, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Die neue Verbindung wird nur von Alkohol und Chloroform mit rother, von Eisessig mit violetter Farbe gelöst und krystallisirt in rothen Nädelchen, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{18}H_{22}N_4O_2$. Ber. C 66.27, H 6.74, N 17.18.
Gef. » 66.04, » 6.8, » 17.4.

Verhalten gegen Mineralsäuren.

Von verdünnten Mineralsäuren wird der Körper mit braunrother Farbe aufgenommen und fast gleichzeitig in demselben Sinne wie der

[1]) VIII. Mittheilung über Diazomethan.
[2]) Diese Berichte 30, 2461, 2871.

Glyoxim-*N*-phenyläther zersetzt. Als Spaltproducte entstehen zunächst zweifellos Glyoxal und *p*-Dimethylamidophenylhydroxylamin,

$$\begin{matrix} HC\begin{matrix}O\\ \vdots\\ N\end{matrix}.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ HC\begin{matrix}O\\ \vdots\\ N\end{matrix}.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CHO\\ \vdots\\ CHO\end{matrix} + 2NH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

An Stelle des letzteren treten aber Nitrosodimethylanilin und Amidodimethylanilin auf; ein Verhalten, welches an die Verwandlung der Aldehyde in Alkohole und Säuren erinnert:

$$2NH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2 = NO.C_6H_4.N(CH_3)_2 + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Hr. Prof. E. Bamberger hat nach gütiger Privatmittheilung diese Reaction in anderen Fällen ebenfalls schon beobachtet.

1 Theil Glyoximäther wird mit der 10-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure übergossen, worauf unter Erwärmung Lösung eintritt. Aus der mit Eis gekühlten Flüssigkeit krystallisirt salzsaures Nitrosodimethylanilin aus. Das braunrothe Filtrat enthält Glyoxal und Amidodimethylanilin. Neutralisirt man es mit Sodalösung, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der das *p*-Amidodimethylanilinderivat des Glyoxals ist und als

Tetramethyldiamido-Glyoxaldianil,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.N:CH-CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2,$$

bezeichnet werden kann. Dafür spricht die Entstehung desselben Körpers durch Mischen von Glyoxal und *p*-Amidodimethylanilin in neutraler oder sodaalkalischer Lösung. Das Anil krystallisirt aus heissem Xylol in gelbbraunen Blättchen, Schmp. 256—257°.

$C_{18}H_{22}N_4$. Ber. C 73.47, H 7.48, N 19.05.
Gef. » 73.47, » 7.56, » 19.2.

Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, die durch einen Tropfen Salpetersäure tief roth wird. Aus der Lösung in verdünnten Säuren wird es durch Soda unverändert gefällt; trotzdem scheint es in saurer Lösung wenigstens partiell bereits in seine Componenten gespalten zu sein, weil es die Methylenblaureaction giebt. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Glyoxalosazon.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Beim Kochen des Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläthers mit etwas Alkohol und der doppelten Menge Phenylhydrazin entsteht zunächst eine tiefrothe Lösung, und bald darauf tritt lebhafte Reaction ein, die ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende geht. Hierbei schlägt die Farbe der Lösung von tiefroth in honiggelb um. Auf Zusatz von 30-procentiger Essigsäure scheidet sich Glyoxalosazon in gelben,

dichten Flocken ab, welche aus Alkohol in den charakteristischen goldgelben Blättchen krystallisiren.

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. C 70.6, H 5.9, N 23.5.
Gef. » 70.5, » 6.2, » 23.55.

Zur Identificirung wurde das Osazon in essigsaurer Lösung mit Dichromat oxydirt, wobei Glyoxalosotetrazon, dunkelroth-violette Blättchen vom Schmp. 151—152°, entstand[1]).

$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. C 71.2, H 5.1, N 23.7.
Gef. » 70.9, » 5.3, » 23.9.

Alkoholisches Kali

wirkt auf den Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläther in demselben Sinne, aber viel schwieriger und langsamer ein, als auf den einfachen Glyoxim-*N*-phenyläther[2]). Nach anhaltendem Kochen geht die dunkelrothe Farbe der Lösung allmälich in braun über, worauf Wasser eine braungelbe Masse fällt, welche aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmp. 241—242° krystallisirt und sich als *p*-Azoxydimethylanilin erwies.

Reductions- und Oxydations-Mittel

greifen den Tetramethyldiamidoglyoxim-*N*-phenyläther leicht an. Zink und Eisessig reduciren schon in der Kälte zu *p*-Amidodimethylanilin. Beim Erwärmen mit Chromsäure tritt der Geruch nach Chinon auf.

Tetraäthyldiamido-Glyoxim-N-phenyläther

entsteht aus Nitrosodiäthylanilin und Diazomethan nach dem beschriebenen Verfahren als mennigrother Niederschlag, der aus phenolhaltigem Benzol und Aether, oder aus Chloroform und Aether, in kleinen, glänzenden, rothen Nädelchen vom Schmp. 204° krystallisirt. Die Verbindung zeigt das Verhalten der Tetramethylverbindung.

$C_{22}H_{30}N_4O_2$. Ber. C 69.10, H 7.85, N 14.65.
Gef. » 69.35, » 7.9, » 14.8.

Molekulargewichtsbestimmung im erstarrenden Phenol:
Ber. 382. Gef. 364, 374, 376.

Diamido-Glyoxim-N-phenyläther.

Auch Nitrosoanilin wird von Diazomethan unter lebhafter Stickstoffentwickelung angegriffen, wobei die neue Verbindung all-

---

[1]) Bei der Aufzählung, diese Berichte 30, 2459, der bisher aus Formaldehyd und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindungen ist übersehen worden, dass ein 7. Product von C. Goldschmidt, diese Berichte 29, 1361, beobachtet worden ist.

[2]) Diese Berichte 30, 2877.

mählich als hellrother Niederschlag ausfällt. Abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen, bildet sie ein leichtes, mikrokrystallinisches, rothes Pulver; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer-, bezw. un-löslich, dagegen in Wasser, im Gegensatz zu den vorgenannten Verbindungen, etwas löslich. Schmp. 208°.

$C_{14}H_{14}N_4O_3$. Ber. N 20.7. Gef. N 21.1.

Tetraäthyldiamidodi-m-oxy-Glyoxim-N-phenyläther

entsteht durch Wechselwirkung von Diazomethan und *m*-Oxy-*p*-nitrosodiäthylanilin. Erwähnenswerth ist, dass das Phenolhydroxyl auch in Gegenwart von überschüssigem Diazomethan nicht methylirt wird. Uebrigens verläuft die Reaction viel weniger glatt, die Stickstoffentwickelung geht sehr träge von statten, auch tritt kein wesentlicher Farbenumschlag ein, wie dies in den vorhergehenden Fällen beobachtet wurde. Da nach mehreren Stunden noch kein erheblicher Niederschlag entstanden war, wurde die Hälfte des Aethers abdestillirt, worauf sich die neue Verbindung als lockeres, dunkelgrünes, fast schwarzes, mikrokrystallinisches Pulver abschied. Aus Benzol, worin der Körper mit prachtvoll rother Farbe leicht löslich ist, krystallisirt er in diamantglänzenden, dunkelgrünen Nädelchen vom Schmp. 168°; sie sind in Alkalien mit tief blaurother Farbe löslich und werden aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt.

$C_{22}H_{30}N_4O_4$. Ber. N 13.5. Gef. N 13.6.

Die Ausbeute ist schlecht; aus 4 g wurden nicht mehr, als 1.1 g der neuen Verbindung erhalten. Das ätherische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers einen dunkelrothen Firniss, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

---

54. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Einwirkung von Diazomethan und von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol[1]).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nitrosophenol wirkt, wie zu erwarten, unter Stickstoffentwickelung lebhaft auf Diazomethan ein. Aus dem Reactionsproduct konnten zwei Körper isolirt werden: Chinonoximmethyläther und *p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther.

Chinonoximmethyläther ist von Bridge[2]) sowohl durch Methyliren von Chinonoxim als aus Chinon und *O*-Methylhydroxylamin

[1]) IX. Mittheilung über Diazomethan. [2]) Ann. d. Chem. 277, 87.

erhalten worden, sodass an der Constitution der Verbindung nicht zu zweifeln ist.

Der Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther entsteht nach derselben Reaction, welche vom Nitrosobenzol unter der Einwirkung von Diazomethan zum Glyoxim-*N*-phenyläther führt[1]). Er bildet rothe, in Alkalien lösliche Nadeln, welche das allgemeine Verhalten der Glyoximäther zeigen und bei der Spaltung durch Phenylhydrazin Glyoxalosazon liefern.

Es geht daraus hervor, dass Nitrosophenol gegen Diazomethan gleichzeitig nach den beiden ihm gewöhnlich ertheilten Formeln reagirt, nämlich als Chinonoxim, welches zum Chinonoximmethyläther:

$$C_6H_4\begin{matrix}<O\\<N.OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}<O\\<N.OCH_3,\end{matrix}$$

und als echte Nitrosoverbindung, die zum Glyoximäther führt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4(OH).\underset{O}{N-CH}.\underset{O}{CH-N}.C_6H_4.OH.$$

Nachdem bei der Methylirung tautomerer Verbindungen vorwiegend die Methylderivate derjenigen Formen entstehen, welche den stärkeren Säurecharakter besitzen, deutet die gleichzeitige Entstehung jener beiden Verbindungen darauf hin, dass die zwei tautomeren Formen des Nitrosophenols Säuren von annähernd gleicher Stärke sind.

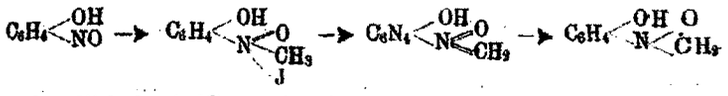
ter Meer[2]) hat bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Nitrosophenol rothe Nadeln erhalten, deren Untersuchung er nicht beendete. Bridge[3]) zeigte, dass diese Verbindung gleichzeitig mit dem Chinonoximmethyläther entsteht und fasste sie auf Grund seiner Analysen als ein Polymeres jenes Aethers auf, ohne weitere Angaben über ihre Constitution zu machen.

Wir haben nun ermittelt, dass die von ter Meer und von Bridge erhaltene Verbindung identisch mit dem *p*-Dioxy-Glyoxim-*N*-phenyläther aus Nitrosophenol und Diazomethan ist; namentlich haben wir uns davon überzeugt, dass sie bei der Spaltung durch Phenylhydrazin ebenfalls Glyoxalosazon liefert.

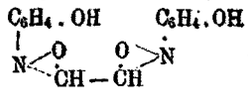
Ueber den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction, welche auf eine Oxydation von Jodmethyl zu Glyoxal hinauskommt, können wir bis jetzt nur Vermuthungen hegen. Jedenfalls reagirt Nitrosophenol gegen Kali und Jodmethyl ebenfalls sowohl nach der Oxim-, als nach der Nitroso-Formel; im ersten Fall wird Chinonoximmethyläther gebildet, im zweiten entsteht vielleicht zunächst ein Additions-

[1]) Vergl. diese Berichte 30, 2871.
[2]) Diese Berichte 8, 625. [3]) Ann. d. Chem. 277, 87.

product mit Jodmethyl, welches Jodwasserstoff abgiebt, sich dann umlagert:



und endlich durch Nitrosophenol zu



oxydirt wird.

Der Versuch hat ergeben, dass andere Nitrosoverbindungen, wie z. B. Nitrosobenzol oder Nitrosodimethylanilin, durch Jodmethyl und Kali keine Glyoximäther liefern.

---

p-Dioxy-Glyoxim-N-phenyläther.

Trägt man fein gepulvertes oder in Aether gelöstes reines Nitrosophenol allmählich in ätherisches Diazomethan ein, so lässt die unmittelbar beginnende Stickstoffentwickelung nach, wenn auf Diazomethan aus 10 ccm Nitrosomethylurethan etwas über 4 g Nitrosophenol verbraucht sind. Gleichzeitig entsteht ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, dessen Menge nach dem Abfiltriren, Waschen mit Aether und Trocknen 0.5 – 1 g beträgt. Im ätherischen Filtrat befindet sich Chinonoximmethyläther (s. u.). Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Solventien; von Phenol wird sie mit rother Farbe aufgenommen und daraus durch Alkohol und Aether allmählich in rothen Nädelchen abgeschieden. Unlöslich in verdünnten Säuren; in Natronlauge und Ammoniak löst sie sich ebenfalls mit rother Farbe, verdünnte Säuren, auch Kohlensäure, fällen die unveränderte Substanz wieder aus. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt bei 210° Dunkelfärbung, bei 250° Zersetzung ein.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 61.8, H 4.4, N 10.3.
Gef. » 61.9, 61.2, » 5.2, 5.2, » 10.5.

Eine Nebeneinanderstellung unserer und der von Bridge erhaltenen analytischen Resultate zeigt, dass die letzteren,

Gef. von Bridge: C 61.4, H 5.2, N 10.05,

ebensogut mit der von uns ermittelten Formel als mit der Formel eines polymeren Chinonoximmethyläthers,

Ber. f. $(C_7H_7NO_3)_x$: C 61.35, H 5.1, N 10.25,

übereinstimmen.

Die Verbindung wird durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt, wobei Glyoxal und Spuren von Ameisensäure und Formaldehyd auftreten. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird sie gelöst unter Bildung von 1.2.4-Dinitrophenol, Schmp. 114°, was auch Bridge beobachtet hat. Beim Kochen mit

Schwefelsäure und Dichromat tritt Chinongeruch auf. Mit Zinn und Salzsäure entsteht *p*-Amidophenol. Am wichtigsten ist die Spaltung durch Phenylhydrazin. Man übergiesst die Verbindung mit der 20-fachen Menge Alkohol, fügt etwas verdünnte Essigsäure und die doppelte Menge Phenylhydrazin zu und kocht, bis nach kurzer Zeit eine braungelbe Lösung entstanden ist, aus welcher durch Wasser das gebildete Glyoxalosazon ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es bei 178°.

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. C 70.6, H 5.9, N 23.5.
Gef. » 70.3, » 6.4, » 23.5.

Das Osazon zeigte alle charakteristischen Reactionen, namentlich wird es durch Essigsäure und Dichromat-Lösung glatt zum Osotetrazon oxydirt, welches aus kochendem Alkohol in rothen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 151° krystallisirt.

Chinonoximmethyläther

ist in dem ätherischen Filtrat von dem bei der Einwirkung von Diazomethan und Nitrosophenol entstehenden Niederschlag enthalten. Zur Isolirung wird der Aether abdestillirt und der Rückstand, eine dunkelbraune harzige Masse, mehrmals mit Ligroïn ausgekocht. Beim Einengen der vorher mit Thierkohle behandelten Lösung krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln aus, welche den Schmp. 82—83° und alle von Bridge angeführten Eigenschaften besitzen. 4 g Nitrosophenol lieferten ca. 2.0 g.

---

55. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Beziehungen von Safraninen, Isorosindulinen und Rosindulinen.

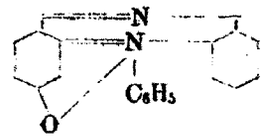
(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor etwa 7 Monaten (diese Berichte 30, 1827) haben wir gezeigt, dass Rosindon sowie Aposafranon beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chlornaphtophenazoniumchlorid resp. Chlorphenylphenazoniumchlorid übergehen. Das Sauerstoffatom dieser Indone wird durch zwei ungleichartig gebundene Chloratome ersetzt, von welchen das eine als Azoniumchlor wirkt, das andere sich im Chinon-Kern befindet. Wir haben damals bemerkt, dass diese Umwandlung sich besser mit der Anhydridformel als mittels der *p*-Chinonformel dieser Indone erklären lasse.

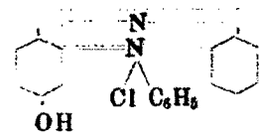
Inzwischen haben wir nun gefunden, dass die betr. Reaction eine allgemeine ist, da alle bisher untersuchten Indone sich gegen Phosphorpentachlorid ebenso verhalten, wie das Rosindon. Da durch

diese Untersuchungen die Nietzki'sche Anhydridformel der Safranine für uns an Bedeutung gewann, so haben wir versucht, weitere Anhaltspunkte für ihre Wahrscheinlichkeit zu gewinnen und solche auch in dem Verhalten der Indone und Safraninbasen zu Halogenalkylen gefunden.

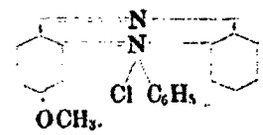
Ist nämlich das Aposafranon z. B. als Anhydrid von der Formel



aufzufassen, so müssen Halogenalkyle sich in derselben Weise hinzuaddiren wie Säuren bei der Salzbildung. Dem salzsauren Salz

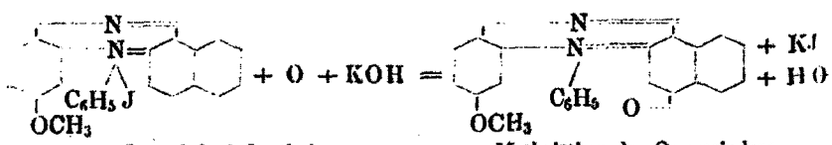


z. B. müsste also eine Methylverbindung entsprechen von der Formel



Mit Erfolg wurden bisher solche Versuche beim Isorosindon sowie beim Phenylrosindulin und Phenylisorosindulin ausgeführt, während sich das Rosindon auffallend indifferent verhält.

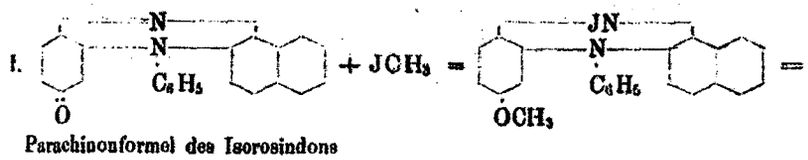
Bei dieser Gelegenheit haben wir dann auch einen neuen Uebergang von der Isorosindulin- in die Rosindulin-Reihe gefunden. Isorosindonjodmethylat z. B. geht mit alkoholischem Kali behandelt in den Methyläther des Oxyrosindons über.



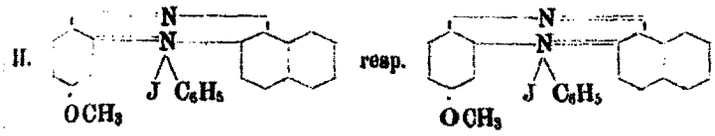
Isorosindoniodmethylat — Methyläther des Oxyrosindons.

Uebrigens kann durch die Versuche die *p*-Chinonformel nicht als beseitigt gelten. Es könnte die Addition von Halogenalkyl in zwei Phasen verlaufen, indem sich Alkyl und Halogen zunächst an die

doppelte Bindung des *p*-Chinons addiren und dann Wanderung des Halogens stattfindet:



Parachinonformel des Isorosindons



Safranol und Phosphorpentachlorid. 1 Th. Safranol wurde mit 4—5 Theilen Phosphoroxychlorid übergossen und dann 2 Mol. Phosphorpentachlorid zugesetzt. Es beginnt sofort starke Salzsäureentwickelung und das Safranol geht nach und nach in Lösung. Man erhitzt nun noch ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade, kühlt ab und fällt das Reactionsproduct mit wasserfreiem Aether als gelbrothe krystallinische Masse aus. Dieselbe wurde in wenig lauwarmem Wasser gelöst und eventuell von etwas Harz filtrirt. Aus der stark concentrirten goldgelben Lösung fällt Kochsalz das Chlorid als feinen krystallinischen Niederschlag. Aus wenig Alkohol krystallisirt die Verbindung in röthlichgelben Nadeln, welche einen bläulichen Reflex besitzen.

Schwerer löslich und daher leichter rein zu gewinnen ist das **Nitrat**, welches auf Zusatz von Salpeterlösung zur lauwarmen concentrirten Lösung des Chlorids in prächtigen, stahlblauschimmernden Blättchen ausfällt.

Analyse des Nitrats ($C_{18}H_{11}N_3Cl_2O_3$):

Ber. Cl 18.3, N 10.8.
Gef. » 17.9, » 10.7.

Goldsalz. Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol in schönen, goldglänzenden Blättchen aus, schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

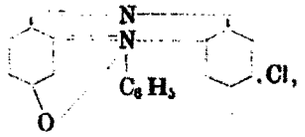
($C_{18}H_{11}N_2Cl_3 + AuCl_3$). Ber. Au 29.5. Gef. Au 29.0.

Nach seinen Reactionen kommt dem Chlorid aus Safranol die folgende Formel zu:

= Dichlorphenylphenazoniumchlorid.

Alle drei Chloratome haben in dieser Verbindung eine verschiedene Reactionsfähigkeit. Das Azoniumchlor tauscht sich leicht gegen Brom, Jod, NO_3-gruppe etc. um. Von den beiden anderen ist nur das eine in manchen Fällen leicht zu ersetzen.

So wird schon beim anhaltenden Kochen in wässriger Lösung, rasch bei Gegenwart von Natriumacetat, das Chlorid in Chloraposafranon,



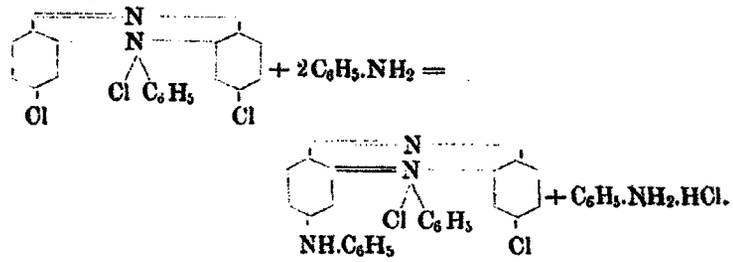
umgewandelt, welches schöne, bronceglänzende, braune Prismen oder concentrisch gruppirte Nadeln aus Alkohol bildet. Dasselbe löst sich, wie das Aposafranon, in Wasser nur sehr wenig, reichlich in Alkohol mit fuchsinrother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braungelb mit grünlichem Dichroismus aufgenommen.

$C_{18}N_2H_{11}ClO$. Ber. N 9.1.
Gef. (bei 100° getrocknet) » 9.14.

Genau so wie das früher beschriebene Rosindonchlorid giebt auch das Chlorid aus Safranol mit Amidoverbindungen unter Austausch des einen Chloratoms gegen $-NH.C_6H_5$ etc. Safraninfarbstoffe.

Uebergiesst man das Chlorid mit Anilin, sei es trocken oder in Lösung, so wird sofort Chlorphenylaposafranin gebildet — ein schöner, blauvioletter Farbstoff. Diese Reaction ist sehr charakteristisch und für den Nachweis des Safranolchlorids, selbst in sehr verdünnten Lösungen, brauchbar.

Zur Reindarstellung des Farbstoffs wurde die alkoholische Lösung des Chlorids mit 2—3 Theilen Anilin versetzt. Die schön blauviolette Lösung wurde nach einigen Stunden mit Aether gefällt, wobei das salzsaure Chlorphenylaposafranin mit salzsaurem Anilin zusammen ausfällt. Das krystallinische violette Pulver wurde nun zur Entfernung des salzsauren Anilins mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so den Farbstoff in Form von schönen messingglänzenden Nadeln, deren Bildung folgende Gleichung erklärt:



Chlorphenylaposafranin.

Ber. N 9.7, Cl 16.8.
Gef. (Subst. bei 110° getrocknet) » 10.0, » 16.9.

Der Farbstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure schön grün, in Wasser und Alkohol blauviolet. Sein Platinsalz bildet schwerlösliche, fast schwarze, schwach metallglänzende Blättchen.

$(C_{24}H_{17}N_3Cl_3)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.0. Gef. Pt 17.2.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isorosindon, (bearbeitet von S. Meyer).

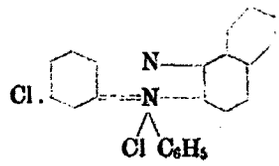
1 Theil Isorosindon (Ber. 29, 2755) wurde mit 5 Theilen Phosphoroxychlorid übergossen und dann 1 Molekül Phosphorpentachlorid nach und nach eingetragen. Man liess eine Stunde stehen, destillirte dann das meiste Oxychlorid bei 110—115° ab und wusch das zurückbleibende rothgelbe Pulver mit Aether. Dasselbe wurde nun in absolutem Alkohol gelöst und die goldgelbe Lösung mit Aether versetzt. Nach und nach schied sich das gebildete Chlorid in braungelben, centimeterlangen Spiessen ab, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht lösen.

Die aus der wässrigen Lösung mit Chlornatrium ausgefällten Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser.

Analyse der lufttrocknen Substanz:

$C_{22}H_{14}N_2Cl_2 + H_2O$. Ber. H_2O 4.55.
Gef. (bei 110° getrocknet) » 4.6.
Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 17.8.

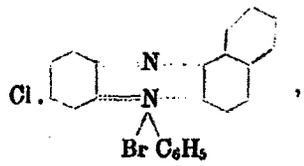
Die Verbindung muss ihrem Verhalten gemäss als Chlorphenylnaphtophenazoniumchlorid



betrachtet werden.

Auch in diesem Chlorid ist das eine Chlor leicht durch Brom, Jod, NO_3 etc. auszutauschen.

Das Bromid



durch Umsatz des Chlorids mit Bromkalium gewonnen, bildet bräunlichrothe, glänzende Tafeln.

Cl + Br. Ber. 27.4. Gef. 27.61.

Das schwerlösliche **Jodid** bildet dunkelgrüne Krystallchen.

Das **Nitrat** (aus heisser Chloridlösung mit KNO_3 gefällt), bildet braune Tafeln. Es ist in Wasser beträchtlich schwerer löslich, als das Chlorid und Bromid.

$C_{28}H_{14}N_3ClO_3$. Ber. C 65.4, H 3.4, N 10.4.
Gef. (bei 110° getrocknet) » 65.3, » 3.2, » 10.57.

Platinsalz. In heisser wässriger Lösung dargestellt, bildet dieses Salz feine ziegelrothe Nädelchen.

Ber. Pt 17.88. Gef. Pt 17.92.

Goldsalz. In heisser wässriger Lösung gewonnen, bildet einen schwerlöslichen, krystallinischen, rothen Niederschlag.

Ber. Au 28.9. Gef. Au 28.7.

Sehr leicht reagirt auch das zweite Chloratom des Isorosindonchlorids. Genau so wie beim Rosindonchlorid, Aposafranonchlorid, dem oben beschriebenen Safranolchlorid tauscht sich das im Chinonkern befindliche Chloratom leicht gegen basische Reste wie $-NH.CH_3$, $-NH.C_6H_5$ etc. aus. Mit Anilin entsteht daraus das **Phenylisorosindulin**, welches früher (diese Berichte 29, 2754) aus Nitrosodiphenylamin und Phenyl-β-naphtylamin gewonnen wurde.

3 g Chlorphenylnaphtophenazoniumchlorid wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und mit 3 g Anilin versetzt. Die gelbe Lösung wird sofort schön blauviolet. Nach längerem Stehen waren kupferglänzende Krystallkrusten des salzsauren Salzes des Phenylisorosindulins abgeschieden, welche, nochmals aus verdünntem Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, 8.11 pCt. Chlor enthielten, während sich 8.18 pCt. für $C_{28}H_{19}N_3Cl$ berechnen.

Aus der Lösung des Salzes in Alkohol wurde mit Ammoniak die Base gefällt; dieselbe krystallisirte aus Benzol-Ligroïn in schönen bronceglänzenden Prismen oder in warzenförmigen kupferrothen Krystallen vom Schmp. 168—170°.

Einwirkung von Alkylhalogenen auf Basen und Indone der Safraninreihe.

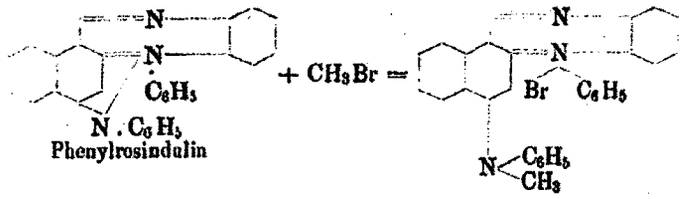
Wir haben schon zahlreiche Versuche in dieser Richtung ausgeführt, hier seien nur einige Beispiele erwähnt, welche den Mechanismus der Reactionen erläutern sollen.

Phenylrosindulin und Brommethyl.

Phenylrosindulin wurde mit etwa 3 — 4 Theilen Brommethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Im Rohr waren nun schöne grünlichbraune Krystalle abgeschieden, die wir in Alkohol lösten und mit Aether wieder abschieden.

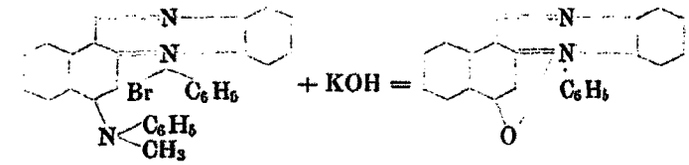
Die Analyse zeigte, dass die Verbindung durch Addition von Brommethyl entstanden war.

Ber. Br 16.2. Gef. Br 16.3.



Diese Verbindung wird sehr leicht in Rosindon und Methylanilin gespalten, zeigt also in dieser Beziehung die Zersetzlichkeit der zweifach am Stickstoff substituirten Rosinduline, wie z. B. des Dimethylrosindulins, welches sich nach Kehrmann und Schaposchnikoff (diese Berichte 30, 2628) ebenfalls sehr leicht in Dimethylamin und Rosindon spaltet.

Wird das erwähnte Brommethylat mit Alkohol und etwas Kalilauge kalt digerirt, so geht die fuchsinrothe Farbe rasch in Orangeroth über, nach längerem Stehen scheidet sich (eventuell nach Zusatz von Wasser) Rosindon in schönen Blättchen (Schmp. 259°) ab. Die alkalische Lösung gab bei der Destillation mit Wasserdampf Monomethylanilin, welches durch Ueberführung in das Nitrosamin nachgewiesen wurde.



N-Methylphenylrosindulinbromid

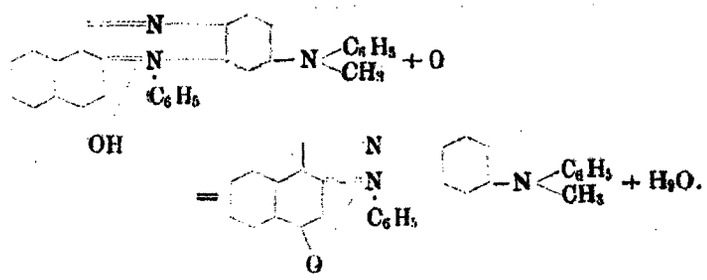
$+ KBr + C_6H_5 . N<^{CH_3}_{H}$.

Phenylisorosindulin und Jodmethyl. Das dem Phenylrosindulin isomere Phenylisorosindulin (diese Berichte 29, 2754) addirt ebenfalls leicht Halogenalkyle, z. B. Jodmethyl, wenn man dasselbe mit 4—6 Theilen JCH_3 auf 100° erhitzt. Es waren broncefarbene Blättchen abgeschieden, welche mit wenig Alkohol gewaschen wurden.

$C_{20}H_{22}N_3J$. Ber. J 23.5. Gef. J 24.0.

Das Methylphenylisorosindulin verhält sich durchaus anders als das isomere Methylphenylrosindulin; während Letzteres, wie oben bemerkt, sehr leicht in Rosindon gespalten wird, zeigt die Isoverbindung das Verhalten derjenigen Azoniumbasen, welche unbeständige Hydrate

bilden, die durch Oxydation in Indone übergehen. Das Methylphenylisorosindulin geht dabei in Methylphenylamidorosindon über.



Hierin liegt ein bemerkenswerther Unterschied zwischen Rosindulin und Isorosindulin.

Das oben beschriebene Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und dann kalt mit Kalilauge versetzt. Die Lösung wird schön roth. Nach etwa 24-stündigem Stehen war eine krystallinische braunrothe Masse abgeschieden, welche keine Jodreaction mehr zeigte. Aus Alkohol wurde der Körper in derben grünschimmernden Krystallen gewonnen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Erwärmen blau wird, beim Verdünnen mit Wasser violet werdend. Die alkoholische Lösung ist roth mit brauner Fluorescenz.

Die Lösung in Benzol fluorescirt feurigroth. Der Schmelzpunkt wurde bei 235—237° beobachtet.

$C_{20}H_{21}N_3O$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.4.

Das Platinsalz des Methylphenylamidorosindons, in heisser alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in schönen grünschimmernden Prismen.

Ber. Pt 14.5. Gef. Pt 14.3.

Isorosindon und Jodmethyl. Das Indon wurde mit dem 5—10-fachen Gewicht Jodmethyl (der grosse Ueberschuss des Jodmethyls dient als Lösungsmittel) einige Stunden auf 100° im Rohr erhitzt. Die rothe Farbe des Indons war verschwunden und dafür die Lösung rothgelb geworden. Die abgeschiedene krystallinische Masse wurde mit etwas Alkohol herausgespült, das Jodmethyl verjagt und der Rückstand aus 60-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so schöne, grünmetallisch-glänzende Nadeln, die sich in verdünntem Alkohol braunroth lösen. Die Substanz lässt sich bei 100° unzersetzt trocknen, geht aber bei 170—180° unter Verlust von Jodmethyl wieder in Isorosindon über.

Ber. J 27.5. Gef. J 27.2.

Wird die alkoholische Lösung des Jodids mit Chlorsilber digerirt, so erhält man das Chlorid, welches sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit gelber Farbe löst. Daraus wurden dann noch das Platin- und Gold-Salz gewonnen.

Das Platinsalz wurde aus siedender Lösung des Chlorids in rothbraunen glänzenden Nadeln gewonnen.

$(C_{23}H_{17}N_2OCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.9. Gef. Pt 17.7.

Das Goldsalz wird in derselben Weise wie das Platinsalz gewonnen, jedoch wird es erst nach längerem Stehen vollständig krystallinisch und bildet dann schöne rothe Nadeln.

Ber. Au 29.0. Gef. Au 28.9 (bei 100° getrocknet).

Nitrat. Dasselbe wurde durch Umsetzen des Jodmethylats in verdünnter alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber unter Zufügung von etwas Salpetersäure in schönen, prächtig grünschillernden Blättchen erhalten, welche beim Zerreiben rothgelb sind.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

$C_{23}H_{17}N_2O.NO_3$. Ber. C 69.1, H 4.2, N 10.5.
Gef. » 68.8, » 4.9, » 10.4.

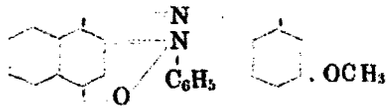
Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Löst man das Isorosindonjodmethylat in verdünntem Alkohol und setzt dann der kalten Lösung Kalilauge zu, so wird dieselbe unter Rückbildung von etwas Isorosindon schön fuchsinroth, bald aber scheiden sich braune Flocken ab, die nach und nach krystallinisch werden. Die neue Verbindung krystallisirt sehr schön aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in rothbraunen Blättchen, welche Krystallbenzol enthalten und bei 264—265° schmelzen. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure violetblau, beim Verdünnen braune Flocken abscheidend. Das salzsaure Salz bildet rothbraune Nadeln.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

$C_{23}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 78.1, H 4.8, N 7.9.
Gef. » 78.3, » 5.1, » 7.9.

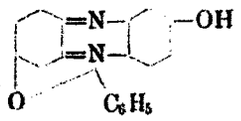
Seinem Verhalten gemäss muss der Körper als Methoxyrosindon



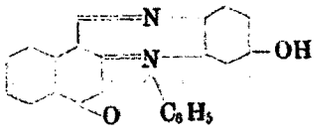
betrachtet werden.

Um ihn zu spalten, wurde er mit 5—7 Theilen concentrirter Salzsäure einige Stunden unter Druck auf 170° erhitzt. In der Röhre

waren nun die schönen grünglänzenden Blättchen oder Tafeln des bekannten salzsauren Salzes vom Oxyrosindon, dem von uns schon öfter erhaltenen (Ann. d. Chem. 272 und 286) Analogon des Safranols, abgeschieden.



Safranol.



Oxyrosindon (Naphtosafranol).

Die nochmals aus Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure umkrystallisirte Verbindung ergab:

Ber. N 7.5, Cl 9.4. Gef. N 7.8, Cl 9.4.

Der oben beschriebene Methyläther des Oxyrosindons vermag nochmals Jodmethyl zu addiren, wenn man denselben unter Druck mit überschüssigem Jodmethyl auf 145—150° erhitzt. Die grünschimmernden Kryställchen wurden in Alkohol gelöst und mit Aether daraus gefällt. Es wurden so schöne braune Kryställchen mit grünem Reflex gewonnen, welche im Vacuum getrocknet 25.8 pCt. Jod enthielten, während sich für $C_{24}H_{19}N_2O_2J$ 25.7 pCt. berechnen.

Dieses Jodmethylat ist allerdings sehr unbeständig und verliert schon bei 100° fast alles Jodmethyl.

Wie man aus diesen und früheren Untersuchungen ersehen kann, sind die Isorosindulinderivate leicht in solche der Rosindulinreihe überzuführen, während umgekehrt die Rosinduline keine besondere Neigung besitzen, in die Iso-Verbindungen überzugehen. Wir werden demnächst noch weitere Uebergänge der einen Reihe in die andere bringen, so z. B. die Ueberführung des Isorosindulins in Amidophenylrosindulin mittels Anilin.

Hrn. Dr. Walter Reess sind wir für Unterstützung bei dieser Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

Erlangen und Höchst a. Main.

56. E. Schunck: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Im Anschluss an die Publicationen von Buchner[1]), Manasseïn[2]) und Anderen, welche dieselbe Frage zum Gegenstand haben, möchte ich auf meine, vor vielen Jahren[3]) unter dem Titel »Ueber die Wirkung des Krappfermentes auf Zucker« erschienene Arbeit hinweisen. Der Zweck der damaligen Untersuchung war, festzustellen, ob das Krappferment, dessen Wirkung auf Glucoside eine ganz eigenartige ist, im Stande wäre, Fermentationserscheinungen in Zuckerlösungen hervorzurufen. Ich fand dabei, dass, wenn man eine Zuckerlösung in Berührung mit dem genannten unorganisirten Ferment, welchem ich den Namen Erythrozym gab, bringt, eine Fermentation eintritt, die sich durch eine gut bemerkbare, wenn auch langsame Gasentwickelung kundgiebt. Das entweichende Gas stellte sich als ein Gemenge von Kohlensäure und kleinen Mengen von Wasserstoff heraus. Die Lösung hingegen enthielt ansehnliche Quantitäten reinen Alkohols und, was mir damals eigenthümlich erschien, kleine Mengen einer Säure, die ich mit der Bernsteinsäure identificiren konnte. Die Anwesenheit dieser letzteren schien auf einen gewissen Unterschied zwischen der erwähnten Fermentation und der gewöhnlichen, durch Hefe verursachten zu deuten. Späterhin hat aber Pasteur nachgewiesen, dass Bernsteinsäure sich immer, auch bei der Hefefermentation bildet.

Mein damaliger Befund stellte vom Liebig'schen Standpunkt, der zu jener Zeit der herrschende war, nichts Aussergewöhnliches dar; aber die Anhänger der Pasteur'schen Ansichten, welche gegenwärtig die allgemein acceptirten sind, mögen geneigt sein, ihn nahezu für unmöglich zu halten. Es ist natürlich nicht absolut ausgeschlossen, dass bei meinen Experimenten, ähnlich wie bei den neuerdings beschriebenen, organisirte, lebende Fermente im Spiele waren. Sollte ich, wie ich hoffe, in der Lage sein, meine Experimente wiederholen zu können, so würde ich vor Allem streben, die Experimente so zu gestalten, dass eine derartige Mitwirkung von lebenden Organismen vollständig ausgeschlossen sein würde.

Kersal, Manchester.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1. [2]) l. c. 30, 3061.

[3]) Memoirs of the Manchester Literary and Philosophical Society, Session 1853–54.

57. Br. Pawlewski: Ueber fluorescirende Körper.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Abgesehen von den Anthracen-Körpern, wie auch den Stickstoff- und Schwefel-haltigen Körpern, sollen nach der Richard Meyer'schen[1]) Theorie alle fluorescirenden Körper: 1. einen zwischen dichteren Atomcomplexen gelegenen Pyronring, 2. den Phtalsäurerest enthalten. Wenn auch diese Theorie für die Körper der Fluoresceïngruppe richtig sein kann, so ist sie doch nicht allgemein gültig, denn es sind Körper vorhanden, welche entweder in der einen oder der anderen Richtung dieser Theorie nicht entsprechen und sich trotzdem durch eine starke Fluorescenz in der Lösung auszeichnen.

Zu solchen Körpern gehören: Dobner's[2]) Resorcinbenzeïn, das so stark wie Fluoresceïn fluorescirt, welches aber nach G. Cohn[3]) weder einen Pyronring noch die Phtalgruppe enthält; das von mir erhaltene Allofluoresceïn, $C_{14}H_8O_4$, welches sich durch starke Fluorescenz auszeichnet und trotzdem keinen Pyronring und auch keine grössere Anhäufung in der Molekel aufweist; Benzylguajacol, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_3 . (OH) . OCH_3$, das unlängst von Bossogrande[4]) als ein gelbliches, schön fluorescirendes Oel erhalten wurde.

In Folgendem will ich die Aufmerksamkeit auf einen neuen Körper lenken, welcher schön und äusserst stark fluorescirt, welcher aber in keiner Richtung der obigen Theorie Meyer's entspricht.

Benzylchlorid giebt so leicht mit Resorcin einen fluorescirenden Körper, dass diese Reaction als Vorlesungsversuch zur Vorweisung der Entstehung fluorescirender Körper dienen kann. Schon auf dem Wasserbade, ohne jegliche Condensationsmittel, erhält man eine anfangs dunkelrothe, später lichter werdende, ölige Masse. Diese zähe Masse hinterlässt nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser und Behandeln mit wässrigem Alkohol einen rothen festen Körper, welcher nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol, Methylalkohol, einer Mischung von Alkohol und Essigsäure ein schönes, rothes, amorphes Pulver giebt, das bei 315—320° nicht schmilzt und bei Analysen schwierig verbrennt. Da ich hier die Anwesenheit von Resorcinbenzeïn vermuthete, wurde das Reactionsproduct verschiedenartig gereinigt und vor der Analyse bei 100°, 120°, 135—140° getrocknet. Absichtlich theile ich hier die Resultate einer ganzen Reihe von Analysen mit, die bezeugen, dass wir es hier immer mit demselben Körper zu thun haben:

H: 4.65, 4.63, 4.74, 4.69, 4.52, 4.55 pCt.
C: 78.99, 78.79, 79.10, 79.10, 79.04, 79.07 » .

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468. [2]) Diese Berichte 13, 610.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 48 (1893), 384.
[4]) Chem. Centrblt. 1898, 1, 207.

Die erhaltenen Resultate entsprechen der Formel $C_{26}H_{18}O_4$, welche für H: 4.57 pCt. und C: 79.18 pCt. verlangt.

Der obige Körper ist schwer löslich; alkoholische Lösungen zeichnen sich durch eine prachtvolle grüne Fluorescenz aus. Alkalische Lösungen sind roth und zeigen bei der Verdünnung eine starke, grüne Fluorescenz. Alkalisch-alkoholische Lösungen geben in einer 15 cm dicken Schicht eine bei der Verdünnung 1 : 31 250 000 noch sichtbare Fluorescenz. Dieser Körper löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure und giebt hierbei eine gelbe Lösung, die nach dem Verdünnen stark grün fluorescirt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt dieser Körper der pflanzlichen Faser und der Wolle gegenüber keine Adhäsionskraft.

Dieser Körper wurde in zwei kleinen Proben mittelst Essigsäureanhydrid acetylirt. Durch Fällen mittelst Wasser erhielt man ein Acetylderivat in Gestalt eines gelben, amorphen, schlecht filtrirenden und schwer zu reinigenden Pulvers. Das nicht gereinigte Product, das zwischen 90—100° schmolz, ergab bei der Analyse:

H: 4.63, 4.90 pCt.,
C: 72.18, 72.68 »

während der Körper von der Formel $C_{34}H_{26}O_8$ für H: 4.62 pCt. und C: 72.59 pCt. verlangt. Nach Ausführung dieser Analysen erst überzeugte ich mich, dass sich dieses Acetylderivat in Benzol leicht löst, auf welchem Wege es sich wohl leicht wird reinigen lassen.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass wir es hier mit den Körpern

$$C_6H_5 . \dot{C} : C_6H_2(OH)_2 \qquad C_6H_5 . \dot{C} : C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$$
$$C_6H_5 . \dot{C} : C_6H_2(OH)_2 \text{ und } C_6H_5 . \dot{C} : C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$$

zu thun haben.

Die Untersuchung dieses Körpers sowohl, als auch der Condensationsproducte von Resorcin mit Benzalchlorid und Benzotrichlorid führe ich weiter, da ich gewisse Anzeichen hierfür habe, dass hier ausser Resorcinbenzeïn auch noch andere, ebenfalls stark fluorescirende Körper entstehen.

Es sei mir hier gestattet, meinem Assistenten Hrn. Wiktor Syniewski, einem geschickten Analytiker, für die mir erwiesene Hilfeleistung meinen Dank abzustatten.

Lemberg, 10. Februar 1898. K. k. techn. Hochschule.

58. A. Junghahn: Neue Methode zur Darstellung von Tetrazinderivaten.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Abkömmlinge des Tetrazins, $C_2H_2N_4$, sind von A. Pinner[1]) durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther in grosser Anzahl dargestellt worden.

Zu den gleichen Körpern gelangte ich in bequemer Weise auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Thiamide.

Die Reaction verläuft in der Hauptsache nach folgender Gleichung:

$$2R.CS.NH_2 + 2N_2H_4 = 2H_2S + 2NH_3 + R.C\begin{matrix}<NH.NH>\\<N\text{---}N>\end{matrix}C.R.$$

Diphenyldihydrotetrazin.

2 g Thiobenzamid wurden in 10—12 ccm 96-procentigem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 3.5 ccm einer 6.5-fach normalen, wässrigen Hydrazinlösung 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirte in reichlicher Menge Diphenyldihydrotetrazin, $C_6H_5.C\begin{matrix}<NH.NH>\\<N\text{---}N>\end{matrix}C.C_6H_5$, aus.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den von Pinner[2]) angegebenen Schmp. 192° unter vorhergehender Rothfärbung. Zur sicheren Charakterisirung wurde der Körper nach der Pinner'schen Methode[3]) in das Diacetylderivat übergeführt, welches den richtigen Schmp. 228—229° zeigte. Ausserdem wurde die Dihydroverbindung durch Digeriren mit schwach erwärmter Salpetersäure zu Diphenyltetrazin oxydirt. Das Aussehen dieses Körpers (blaustichig-rothe, glänzende Prismen), sein Schmp. 192°, sowie seine Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit den Angaben von Pinner genau überein.

Dibenzyldihydrotetrazin.

In ganz analoger Weise gelang es mir durch Einwirkung von Hydrazin auf Phenylessigsäurethiamid Dibenzyldihydrotetrazin zu erhalten, welches Pinner[4]) kürzlich aus dem Phenylacetimidoäther und Hydrazin dargestellt hat. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln, die an der Luft, sowie beim Umkrystallisiren, sich leicht röthlich färben.

$C_{16}H_{16}N_4$. Ber. C 72.72, H 6.02.
Gef. » 72.24, » 5.91.

[1]) Diese Berichte 26, 2126; 27, 984, 3273; 28, 465; 30, 1871.
[2]) Diese Berichte 26, 2132. [3]) Diese Berichte 26, 2133
[4]) Diese Berichte 30, 1888.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln geht dieser Körper leicht in Dibenzyltetrazin über, welches aus Aceton in rothvioletten Blättchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz war 76° und lag 2° höher, als bei dem von Pinner erhaltenen Präparat.

Ber. N 21.3, Gef. N 20.9.

Die bei der Reaction noch entstehenden Nebenproducte sollen baldiget näher untersucht werden.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

---

59. N. Menschutkin: Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Februar.)

Meine Abhandlung unter diesem Titel [1]) hat eine Notiz von Alex. Naumann [2]) hervorgerufen, in welcher er sagt, dass die Regelmässigkeiten, auf die ich die Aufmerksamkeit gelenkt habe, »im Wesentlichen« bereits im Jahre 1874 von ihm hervorgehoben waren. Ich möchte den Sachverhalt dieser Aeusserung prüfen.

Die Abhandlungen, auf die Alex. Naumann hinweist, sind folgendermaassen betitelt: 1) Zur Erklärung der Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper, und 2) Ueber den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt. Metamere Körper nennt der Verfasser nicht nur Verbindungen gleicher Zusammensetzung mit heteroatomen Ketten, sondern zählt zu solchen Körpern auch die nach dem Kohlenstoffskelet isomeren Verbindungen. Um die Siedepunktsverschiedenheiten dieser ungleichartigen Körper unter einem Gesichtspunkte aufzufassen, wird folgende Hypothese zu Grunde gelegt: »Je mehr bei metameren gasförmigen Körpern die Atomgruppirung von der Stangenform abweicht und der Kugelform sich nähert, um so weniger fest werden die Gasmoleküle in der Gruppe des Flüssigkeitsmoleküls aneinander haften und um so niedriger wird der Siedepunkt liegen.« Aus dieser Hypothese werden die in der Notiz gegebenen Regeln der Siedepunkte gefolgert und an den Structurformeln der Metameren geprüft, wobei die letzteren so geschrieben werden, dass in der am niedrigst siedenden Verbindung die Hydroxylgruppen, das zweifach gebundene Sauerstoffatom und die Seitenketten möglichst in die Mitte der Formeln gesetzt werden, um dieselben mehr oder weniger einer Kugel ähnlich zu machen.

[1]) Diese Berichte 30, 2784. [2]) Diese Berichte 31, 30.

Diese wenigen Andeutungen werden genügen, um die Ansichten von Alex. Naumann zu charakterisiren.

Der Kreis meiner Untersuchung der Siedepunkte der aliphatischen Verbindungen ist viel beschränkter und erstreckt sich nur auf die am Kohlenstoffskelett isomeren Körper. Auch ist meine Untersuchungsmethode vollkommen verschieden von der oben geschilderten. Indem ich gewisse Kettenglieder in den Formeln der Isomeren fixire, bekomme ich die Möglichkeit, die Verschiedenheiten in der Structur durch die Zahl der Seitenketten und deren Entfernung von den fixirten Endgliedern der Kette zu formuliren. Die Siedepunktsverschiedenheiten folgen treu den Structurverschiedenheiten und können durch höchst einfache, aber präcise Regeln wiedergegeben werden. Es ist mir vollkommen unklar, wie ich mit dieser Methode, in welcher die Stellung des Sauerstoffatoms als unveränderlich keine Rolle spielt, »im Wesentlichen« dasselbe sagen konnte, was Alex. Naumann im Jahre 1874 hervorgehoben hat. Gewiss, meine Siedepunktsregeln sind empirische Regeln, aber darum haben sie, meiner Ansicht nach, einen Vorzug gegenüber denen, die Alex. Naumann aus einer nicht stichhaltigen Hypothese gezogen hat.

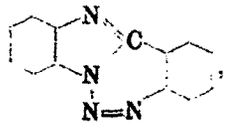
60. St. von Niementowski: Ueber Azimidoverbindungen der Benzimidazole.

(V. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen[1].)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 7. Februar 1898.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

In meiner letzten Mittheilung über Anhydroverbindungen habe ich erwähnt, dass durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die *o*-Amidobenzimidazole neue Verbindungen entstehen, welche an wahre Diazoverbindungen, gleichzeitig aber an sogenannte Azimide erinnern. Diese Verbindungen bilden eine homologe Reihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-18}N_4$, deren erstes Glied die Constitutionsformel besitzt:

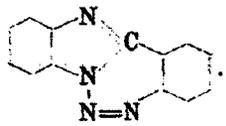


und sollen in der Folge der Einfachheit halber als Azimide der Benzimidazole bezeichnet werden.

[1] Diese Berichte 19, 715; 20, 1874; 25, 860; 30, 3062.

Die neuen Azimide sind feste, krystallinische, gelb gefärbte Substanzen von schwach basischem Charakter. Sie sind löslich in organischen Solventien und in starken Säuren, unlöslich in Alkalien, welche sie auch in der Siedehitze nicht angreifen. Sie erleiden Zersetzung erst beim Erhitzen mehrere Grade über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Mineralsäuren; besonders leicht erfolgt die Abspaltung des Diazostickstoffs —N=N— beim andauernden Kochen der verdünnten schwefelsauren Lösungen, wodurch sich meine Azimide den wahren Diazoverbindungen an die Seite stellen. Aehnlich den Diazoamidoverbindungen liefern sie durch Verschmelzen mit Phenolen die entsprechenden Azofarbstoffe. Die Leichtigkeit, mit welcher in dieser Reaction die Aufspaltung des Azimidoringes erfolgt, unterscheidet meine Verbindungen charakteristisch von den wahren Azimiden, die nach vorliegenden Angaben durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind, und wie ich durch vorläufige Versuche am Azimidobenzol festgestellt habe auch mit geschmolzenem β-Naphtol nicht reagiren. Im Gegensatz dazu habe ich am Benzazimid [1]) und Toluylazimid [2]) die Bildung rother Schmelzen mit β-Naphtol beobachtet. In dieser Beziehung erinnern die letzteren Verbindungen und die Azimide der *o*-Amidobenzimidazole an die von Busch beschriebenen β-Phendihydrotriazine [3]). Im Allgemeinen bemerkt man hier einen Gegensatz im Verhalten der sechsgliedrigen, die Azimidogruppe enthaltenden Ringe, gegenüber den fünfgliedrigen; diese erweisen sich in jeder Hinsicht viel widerstandsfähiger, was zum Theil durch die eigenthümlichen Spannungsverhältnisse der chemischen Valenzen im Sinne der von Bayer'schen Betrachtungen für reine Kohlenstoffringe bedingt sein dürfte.

Azimid des (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazols,



Die Darstellung dieser und der im Folgenden beschriebenen drei anderen Azimidoverbindungen gelingt mit quantitativer Ausbeute durch Einwirkung der Alkalinitrite auf durch Salzsäure angesäuerte weingeistige Lösungen der *o*-Amidobenzimidazole oder durch Erwärmen der neutralen weingeistigen Lösungen der Imidazole mit Amylnitrit.

[1]) Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2], 35, 262. Finger, Journ. für prakt. Chemie [2], 37, 432.

[2]) Niementowski, diese Berichte 21, 1538.

[3]) Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe. Erlangen 1893 bei Junge & Sohn.

Folgendes Verfahren hat sich nach einigen Vorversuchen als zweckmässig erwiesen: 10 g (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazol wurden in 500 ccm heissem Alkohol (96 pCt.) gelöst und mit 100 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) versetzt; in diese stark dunkelgrün fluorescirende Lösung wurde in dem Momente, als die Abscheidung des salzsauren Imidazols in Folge der allmählichen Abkühlung der Lösung beginnen soll, eine andere, aus 4 g Natriumnitrit und 25 g Wasser bereitete Lösung in kurzen Zwischenräumen unter heftigem Umrühren eingegossen. Schon die ersten Tropfen der Nitritlösung bringen die Fluorescenz zum Verschwinden, der weitere Zusatz bedingt das Auskrystallisiren feiner, graugelber, glänzender Nadeln, deren Menge gegen Ende die Reactionsmasse fast zum Erstarren bringt. Da dieses Reactionsproduct in salzsäurehaltigem Alkohol vollkommen unlöslich ist, wurde es noch heiss von der Mutterlauge an der Saugpumpe befreit und mit Wasser ausgewaschen. Die graugelbe Farbe der Nadeln geht dabei in dem Maasse, als die Salzsäure entfernt wird, in grüngelb über, was zweifellos auf einer Dissociation des primär gebildeten Chlorhydrats in das freie Azimid beruht. Als die Waschwässer neutral reagirten, wurde der Niederschlag aus Alkohol umkrystallirt.

Das Azimid des (β)-*o*-Amidophenylbenzimidazols krystallisirt in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln, die bei 207—208° schmelzen. Es ist in Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Aether; löslich in Eisessig und concentrirten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert in Flocken ausgefällt; unlöslich in verdünnten Säuren, Wasser, Alkalien und Ammoniak.

$C_{13}H_8N_4$. Ber. Gesammt-N 25.45, Diazo-N 12.73.
Gef. » 25.45, » 12.44.

Chlorhydrat, $C_{13}H_8N_4 . HCl$, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung des Azimids auf Zusatz concentrirter Salzsäure in feinen Stäbchen, die unter Aufschäumen und Bräunung bei 200° schmelzen.

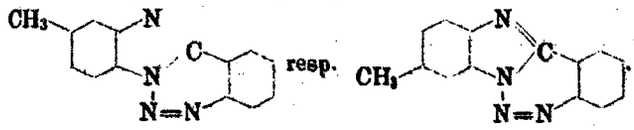
$C_{13}H_8N_4 . HCl$. Ber. Cl 13.80. Gef. Cl 14.04.

Goldsalz, $C_{13}H_8N_4 . HAuCl_4 + 2$ aq. Entsteht als gelber, aus baumartigen Aggregaten bestehender Niederschlag durch Vermischen der concentrirten salzsauren Lösungen beider Componenten. Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich zwischen 100—150° tief gelb, bei 150° wird es plötzlich hell citronengelb, bei 170° dunkelbraun, und schmilzt unter Aufschäumen bei 220°. Verliert bei 105° 2 Molekeln Krystallwasser.

$C_{13}H_8N_4 . HAuCl_4 + 2$ aq. Ber. Au 33.04. H_2O 6.05.
Gef. » 33.06, » 5.98.

$C_{13}H_8N_4 . HAuCl_4$. Ber. Au 35.18. Gef. Au 34.90.

Azimid des (β)-o-Amidophenyl-m(resp. -p)-tolimidazols.



Wurde genau nach derselben Vorschrift dargestellt, wie das einfachste Azimid. Es krystallisirt in gelben Nadeln, die fast bei derselben Temperatur schmelzen wie das Ausgangsmaterial, aus dem es bereitet wurde, 187—188°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denjenigen des einfachsten Azimids völlig analog.

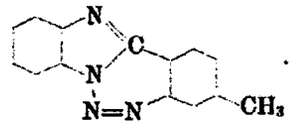
$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. Gesammt-N 23.93, Diazo-N 11.96.
Gef. » 23.45, » 10.93.

(β)-o-Oxyphenyl-m (resp. p)-tolimidazol.

Die Zersetzung des Azimids durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt normal unter Abspaltung der Diazogruppe und Bildung eines Hydroxylderivates. Dieses wurde der alkalisirten Reactionsmasse durch Ausäthern entzogen; dabei bleibt in der wässrigen Lösung suspendirt ein flockiges, bei 285° noch nicht schmelzendes Nebenproduct zurück. Der Aetherrückstand krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 241° schmelzen unter vorhergehendem Erweichen; der Körper ist in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. N 12.50. Gef. 12.67.

Azimid des (β)-o-Amido-p-tolylbenzimidazols.



Es wurde in etwas concentrirterer Lösung, als sonst gearbeitet: auf 8 g Imidazol 320 ccm Weingeist. Gelbe, im directen Sonnenlichte sich dunkler färbende Nadeln vom Schmp. 185°. In Benzol, Aceton, Weingeist u. dergl. ist es in der Siedehitze leicht löslich, fast unlöslich in Aether; praktisch unlöslich in Wasser und Laugen, löslich in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig. Trotz der Anwesenheit der Methylgruppe widersteht es in alkalischer Suspension auch nach mehrtägigem Kochen der Einwirkung des Kaliumpermanganats.

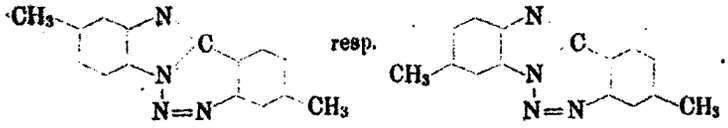
$C_{14}H_{10}N_4$. Ber. C 71.80, H 4.27, N 23.93.
Gef. » 71.95, » 4.19, » 23.93.

Platinsalz, $(C_{14}H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung beider Componenten in braunen, ziemlich dicken, gezahnten Blättchen, welche bei 275° erweichen und sich etwas aufblähen, aber auch bei 290° noch nicht schmelzen. Es war wasserfrei:

$(C_{14}H_{10}N_4)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.16. Gef. 21.96.

Vergleicht man dieses Resultat mit den Analysen des Goldsalzes, $C_{13}H_8N_4.HAuCl_4 + 2aq$, und Chlorhydrates, $C_{13}H_8N_4.HCl$, des einfachsten Azimids, so bemerkt man, dass die Azimide immer als einsäurige Basen fungiren. Interessant erscheint die Frage, ob diese Salze noch den unveränderten sechsgliedrigen Azimidoring enthalten oder schon als Derivate wahrer Diazoverbindungen aufzufassen sind? Nach meinen Beobachtungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze in sauren Lösungen in wechselnden Temperaturgraden und über ihre Kupplungsfähigkeit mit β-Naphtol, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass in festem Zustande Azimidoderivate vorliegen, in Lösungen aber schon Diazosalze auftreten, in einer mit der Temperatur zunehmenden Quantität.

Azimid des (β)-o-Amido-p-tolyl-m- (resp. p)-tolimidazols.

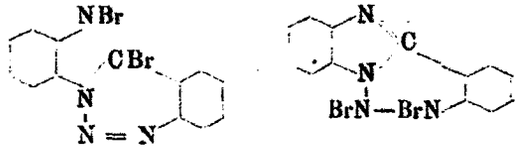


Auf übliche Weise dargestellt, krystallisirt die Verbindung in hellgelben Nadeln vom Schmp. 197°. Sie löst sich sehr leicht in siedendem Essigsäureanhydrid und krystallisirt daraus unverändert; sie ist löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kaltem Benzol und in siedendem Aceton.

$C_{15}H_{12}N_4$. Ber. C 72.58, H 4.83, N 22.58.
Gef. » 72.24, » 4.85, » 22.94.

Bromirung der Azimide.

In meiner dritten Mittheilung über Anhydroverbindungen habe ich nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom diese Körper in erster Linie in Dibromadditionsproducte übergehen. Aehnliches Verhalten zeigen auch die Azimide, indem sie, in Eisessiglösung bromirt, orange gefärbte, unbeständige Bromadditionsproducte ergeben. Die Addition von Brom könnte im Sinne der beiden folgenden Formeln:



an zwei verschiedenen Orten der Molekel des ursprünglichen Azimids stattfinden. Gestützt auf das Verhalten der bromhaltigen Verbindungen gegen Ammoniak, durch welches ursprüngliche Azimide regenerirt werden, glaube ich die erste Formel vorziehen zu dürfen; wären nämlich die Bromatome an die Diazogruppe gebunden, so müsste wahrscheinlich durch Ammoniak ein Imid entstehen, ähnlich wie beim Diazobenzolperbromid. Neben der Bromaddition vollzieht sich bei dem einfachsten Azimid in ganz untergeordnetem Maasse auch eine Substitution der Wasserstoffatome der Benzolkerne durch Bromatome. Die substituirende Wirkung tritt bei den homologen Azimiden mehr hervor, wahrscheinlich weil hier die Methylgruppen in erster Linie, an der Substitutions-Reaction theilnehmen. Genaue Ortsbestimmungen waren auf Grund bisheriger Versuche unmöglich.

Bromirung des Azimids des (β)-α-Amidophenylbenzimidazols.

6 g Azimid, in 100 g Eisessig gelöst, wurden allmählich bei Zimmertemperatur im zerstreuten Tageslichte mit 8.8 g Brom in 30 g Eisessig versetzt, was einem Verhältniss von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Azimid entspricht. Die im Anfang sehr energische, mit Abscheidung eines sehr voluminösen orangegelben Niederschlages verbundene Bromabsorption, verlangsamte sich gegen Ende der Operation; unabsorbirte bedeutende Brommengen verbleiben in der Lösung. Nach dreistündigem Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und auf porösem Porcellan unter einer Glasglocke neben concentrirter Schwefelsäure und Stückchen festen Natriumhydrats scharf getrocknet. Gleich am anderen Tage wurde eine kleine Portion dieses Niederschlages durch überschüssige concentrirte Ammoniaklösung zersetzt. In einer sehr heftigen Reaction wurde dadurch das ursprüngliche, bei 206° schmelzende Azimid zurückgebildet.

$C_{13}H_8N_4$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.57.

Das staubtrockene Bromadditionsproduct wurde in Zwischenräumen einer Woche analysirt:

$C_{13}H_8Br_2N_4$. Ber. Br. 42.03. Gef. Br 38.46, 37.50.

Dabei stellte sich heraus, dass die Substanz Brom allmählich verliert, was auch an fortdauerndem Bromgeruche zu erkennen war. Das frisch bereitete Dibromazimid ist krystallinisch, orange gefärbt und schmilzt bei 112° zu einer rothen, Gase entwickelnden Flüssigkeit.

Neben diesem als Hauptproduct auftretenden Dibromadditionsproduct bildet sich noch durch substituirende Bromeinwirkung

$$C_{13}H_8N_4 + Br_2 = HBr + C_{13}H_7BrN_4$$

ein Monobromid des Azimids, welches aus den eisessigsauren Mutterlaugen des ursprünglichen Reactionsproductes durch Wasser als gelber

Niederschlag ausgefällt wird. Der Körper schmilzt in rohem Zustande bei 126—130°, nach Auswaschen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 140°.

$C_{13}H_7BrN_4$. Ber. Br. 26.85, N 18.73. Gef. Br 25.17, N 17.56.

Dieselbe Verbindung entsteht aus reinem, orangerothem Dibromadditionsproduct durch Einwirkung von Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Umwandlung sehr langsam und ist auch nach 24 Stunden nicht vollständig; sie wird fast momentan von heissem, bezw. kochendem Wasser vollzogen. Dabei kann man genau beobachten, dass die Reaction aus zwei Phasen besteht: der Abspaltung des additionellen Broms

$$C_{13}H_8N_4Br_2 = C_{13}H_8N_4 + Br_2,$$

erkennbar durch plötzliches Auftreten des rothen flüssigen Broms, welches in geringer Menge aus der erhitzten wässrigen Lösung in Dampfform entweicht, und der eigentlichen Substitution der Wasserstoffatome im gelben Azimid

$$C_{13}H_8N_4 + Br_2 = HBr + C_{13}H_7BrN_4$$

gekennzeichnet durch langsames Verschwinden der rothen Bromfärbung, welches mit dem Grade des Erhitzens fortschreitet und schliesslich ein rein gelbes Product ergiebt. Das Monobromid des Azimids ist in der sauren Reactionsmasse neben freier Bromwasserstoffsäure enthalten; es bildet keine Salze. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol wurde es in zwei Isomere zerlegt: das schwerer lösliche (I) krystallisirte in derben, baumartig verwachsenen, blassorangen Nadeln, welche bei 131—132° zur klaren, röthlich gefärbten Flüssigkeit schmolzen; die in Weingeist leichter lösliche, in geringerer Menge vorhandene Parthie krystallisirte in dunkelgelben feinen Nädelchen, die sich zu wolligen, stark elektrischen Massen zusammenballten; sie schmolzen bei ca. 146° zu einer röthlichen, etwas trüben Flüssigkeit (II).

$C_{13}H_7BrN_4$. Ber. N 18.73. Gef. N I. 20.00, II. 18.95.

Alle hier erwähnten monobromirten Azimide enthielten den unangegriffenen Azimidoring; sie gaben mit β-Naphtol verschmolzen, rothe Azofarbstoffe.

Bromirung des Azimids des (β)*o*-Amido-*p*-tolyl-benzimidazols.

Unter ähnlichen Bedingungen wie beim einfachsten Azimid durchgeführte Bromirungsversuche ergaben hier ein Gemisch vom Dibromadditionsproduct mit grösseren Mengen unangegriffenen Azimids. An dieser Mischung konnte festgestellt werden, dass auch dieses Dibromderivat durch Ammoniak das ursprüngliche Azimid regenerirt; es erwies sich aber viel widerstandsfähiger gegen kochendes Wasser. In den essigsauren Mutterlaugen entstanden nach längerer Zeit Krystallisationen zweier verschiedener Substanzen, die ihrer geringen Menge halber

nicht näher untersucht werden konnten: orange, bei 175° unter Aufschäumen schmelzende Nadeln und derbe, harte, rothe Kryställchen, die, im Capillarrohr erhitzt, bei ca. 150° weiss werden, aber auch bei 290° nicht schmelzen.

Einen anderen Verlauf nahm die Bromirung, als auf 1.8 g Azimid in 30 g Eisessig ca. 16 g Brom in 20 g Eisessig zur Anwendung gebracht wurden. Das orangerothe, krystallinische, zwischen 120—130° unter Zersetzung schmelzende Product bestand aus einem Pentabromderivat.

$C_{14}H_7N_4Br_5$. Ber. N 8.87, Br 63.39.
Gef. » 9.09, » 63.64.

Auf Grund der Analysen und des Verhaltens gegenüber Ammoniak ist diese Verbindung als ein Tribromid des Dibromazimids aufzufassen. Von drei substituirenden Bromatomen sind zwei in Benzolkernen festgebunden, das dritte ist wahrscheinlich in der Methylgruppe enthalten und wird aus dieser Stellung durch Ammoniak, zusammen mit den beiden additionellen Bromatomen, herausgedrängt. In sehr energischer Reaction ergiebt nämlich das Pentabromderivat mit Ammoniak ein Dibromid des Azimids. Das gelbe, mit Alkohol ausgekochte[1]) Reactionsproduct krystallisirt aus Eisessig in strohgelben Blättchen vom Schmp. 257°.

$C_{14}H_8N_4Br_2$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.39.

Das Dibromid des Azimids des (β)-*o*-Amido-*p*-tolylbenzimidazols ist eine schwache Base; es ist unlöslich in Ammoniak und Alkalilaugen, löslich in concentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. In Wasser, Alkohol und Aceton ist es praktisch unlöslich, löslich in siedendem Eisessig. Mit β-Naphtol erzeugt es eine rothe Schmelze.

Bromirung des Azimids des (*p*)*o*-Amido-*p*-tolyl-*m*(resp. *p*)-tolimidazols.

Etwas abweichend von den beiden beschriebenen Fällen war das Verhalten des dimethylirten Azimids, Schmp. 193°, beim Bromiren. Beim Eintragen der Bromlösung entsteht in der essigsauren Lösung des Azimids unter bedeutender Temperatur-Erhöhung am Boden des Kolbens in dunklen Tropfen eine Abscheidung, die erst später krystallinisch (olivefarbig) erstarrt. In der Flüssigkeit bildet sich unterdessen ein blutrother Niederschlag, der bei ca. 155° unter Zersetzung schmolz und fünf Bromatome enthielt.

$C_{15}H_{11}N_4Br_5$. Ber. Br 61.82. Gef. Br 60.45.

Aus dem olivefarbigen Antheil des Reactionsproductes konnte auf übliche Weise, durch Zersetzung mit Ammoniak, Ausziehen mit

[1]) Im alkoholischen Auszuge sind Substanzen enthalten, die von 150—210° unter Zersetzung schmelzen.

Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig, ein bei 254° schmelzendes Monobromid isolirt werden.

$C_{15}H_{11}BrN_4$. Ber. N 17.12. Gef. N 17.13.

Ausser diesem Körper sind in der rohen Reactionmasse noch höher bromirte Verbindungen enthalten.

Azofarbstoffe der Azimide.

Durch Erhitzen der beschriebenen Azimide der Benzimidazole mit β-Naphtol, Resorcin u. dgl. entstehen rothe Schmelzen von Azofarbstoffen

$$C_{13}H_8N_4 + C_{10}H_8O = C_{23}H_{16}N_4O,$$

die durch Kuppelung der Phenole mit den Benzimidazolen vermittelst der Diazogruppe des ursprünglichen Amidoringes zu Stande kommen. Diese Farbstoffe entstehen auch durch Aufkochen alkoholischer Lösungen ihrer Componenten mit Mineralsäuren, z. B. mit Salzsäure oder Schwefelsäure; im Falle der Anwendung eines grösseren Ueberschusses der Säuren scheiden sich die Farbstoffe als entsprechende mineralsaure Salze aus. In Eisessiglösung kuppeln die Azimide mit β-Naphtol auch in der Siedehitze nur sehr langsam; Zusatz geringer Menge einer Mineralsäure beschleunigt die Reaction bedeutend, was durch die dissociirende Wirkung dieser Säuren auf den Azimidoring zu erklären ist. Diese Ansicht wird bestätigt durch folgende Beobachtungen: die Lösung des Azimids in conc. Salzsäure färbt sich nach Zusatz von festem β-Naphtol schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich roth; die Reaction der Farbstoffbildung wird bei 60—80° fast momentan; dagegen tritt in neutralen oder alkalischen, weingeistigen Lösungen von β-Naphtol und Azimid auch nach mehrstündigem Kochen keine Farbstoffbildung ein. Die blutrothen Lösungen dieser Azofarbstoffe werden durch Zinnchlorür entfärbt. Ihre Darstellung in chemisch reinem Zustande wird erschwert durch die Hartnäckigkeit, mit der das überschüssige β-Naphtol der Substanz der Farbstoffe anhaftet.

β-Naphtol-(β)-o-azo-bromphenylbenzimidazol.

Vereinigte, von 120—150° schmelzende Fractionen der Monobromide des Azimids des (β)-o-Amidophenylbenzimidazols ergaben einen von 160—170° schmelzenden, in hochrothen Nadeln krystallisirten Azofarbstoff. Derselbe wurde in Form seines ziegelrothen, in Solventien bedeutend schwerer löslichen, aus Eisessig umkrystallisirten Chlorhydrates, $C_{23}H_{15}BrN_4O.HCl$, zur Analyse gebracht.

$C_{23}H_{15}BrN_4O.HCl$. Ber. N 11.68, Cl+Br 24.08. Gef. N 11.63, Cl+Br 25.00.

Das Salz schmolz unter Zersetzung bei ca. 252°. In conc. Schwefelsäure löste es sich mit dunkel kirschrother Farbe.

β-Naphtol-(β)-o-azo-p-tolylbenzimidazol.

Ein Derivat des bei 185° schmelzenden Azimids des (β)-o-Amido-p-tolylbenzimidazols. Wegen Schwierigkeiten in der Darstellung des reinen freien Farbstoffes, gelangte auch dieser Körper in Form des Chlorhydrates. $C_{24}H_{18}N_4O.HCl$, zur Analyse. Ber. N 13.51. Gef. 13.65. Ziegelrothe krystallinische Masse, Schmp. 276° unter Zersetzung. Seine Lösung in conc. Schwefelsäure ist kirschroth.

β-Naphtol-(β)-o-azo-p-tolyl-m(resp.-p)-tolimidazol.

Trotz verschiedener, bei diesem Farbstoffe angewandter Reinigungsmethoden gelang mir die Entfernung des beigemischten β-Naphtols nicht. Der Schmelzpunkt des Farbstoffes war undeutlich, gewöhnlich von 147—150°; die Stickstoffbestimmungen gaben bis zu 5 pCt. zu niedrige Resultate. In Eisessig ist er ziemlich leicht löslich und kann aus dieser Lösung auch durch bedeutenden Wasserüberschuss nicht ausgefällt werden, scheidet sich aber sofort in kirschrothen Flocken auf Zusatz weniger Tropfen Ammoniak oder irgend eines Salzes, z. B. von Natriumacetat, aus. Seine kirschrothe, schwefelsaure Lösung zeigt im Spectrum einen Absorptionsstreifen, mit Maximum der Auslöschung auf D; der Streifen ist gegen d scharf abgegrenzt, verwaschen gegen b.

Da ich das Verhalten dieser Azofarbstoffe gegenüber Baumwolle zu untersuchen gedenke und zu diesem Ende etwas mehr Material darstellen werde, so hoffe ich, dass bei dieser Gelegenheit auch ihre Reindarstellung gelingen wird.

Lemberg. Technische Hochschule. Laborat. für allgem. Chemie.

Berichtigungen.

Jahrg. 30, Heft 17, S. 2649, Z. 20 v. o. lies: »Seifersdorf« statt »Seiffendorf«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. Februar 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft wiederum den Tod eines ihrer Mitglieder zu beklagen hat. Am 18. Februar ist der Geheime Hofrath Dr.

RUDOLF SCHMITT,

ehemaliger Professor der Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden, nach längerem Leiden aus dem Leben geschieden.

Rud. Schmitt wurde am 5. August 1830 in einem kleinen hessischen Dorf in der Nähe von Hersfeld als Sohn eines Pfarrers geboren. Nachdem er auf dem Gymnasium in Marburg vorgebildet war, bezog er die dortige Universität um Theologie zu studiren. Diese Wissenschaft vermochte aber nicht, ihn nachhaltig zu fesseln; nach wenigen Semestern gab er ihr Studium auf. Von Herrmann Kolbe, der damals als junger Professor in Marburg wirkte, angezogen, wandte Schmitt sich dem Studium der Chemie zu. In Kolbe's Laboratorium arbeitete er gleichzeitig mit Peter Griess, der dort gerade damals die Diazoverbindungen entdeckt hatte und weiter ausarbeitete. Nach erfolgter Promotion wurde Schmitt im Jahre 1860 bei Kolbe Assistent und habilitirte sich 1861. 1864 ging er als Professor an die höhere Gewerbeschule nach Kassel, 1869 an die Industrieschule in Nürnberg. 1870 erhielt er einen Ruf als Professor der Chemie an die Technische Hochschule zu Dresden, der er bis zum Ende seiner Lehrthätigkeit, welche ihn zunehmende Kränklichkeit 1893 zu beschliessen zwang, treu blieb. Von da bis zu seinem Tode lebte er mit seiner Familie zurückgezogen in Radebeul bei Dresden.

Von Schmitt rührt eine Anzahl werthvoller Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie her, die in den Annalen der Chemie, dem Journal für praktische Chemie und in unsern »Berichten« veröffentlicht sind. In seiner ersten Arbeit »über die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure« lehrt er uns die für den theoretischen Zusammenhang dieser drei Säuren so wichtig gewordene Reduction der beiden ersteren Säuren mittels Jodwasserstoffs zur letzteren kennen. Eine 1861 ausführlicher veröffentlichte Arbeit betrifft den experimentellen Vergleich der 1845 von Gerhardt

entdeckten Sulfanilsäure mit der zuerst von Laurent bei der Reduction von Nitrobenzolsulfosäure erhaltenen, jetzigen *m*-Amidobenzolsulfosäure; da damals die Stellungsisomerie der Benzolderivate noch unbekannt war, so sah Schmitt im Sinne der Kolbe'schen Auffassung von der Verschiedenheit der Anthranilsäure und Amidobenzoësäure die erstere als die wahre Sulfanilidsäure, die letztere als amidirte Benzolsulfosäure an. In dieser Arbeit fand und untersuchte Schmitt die farbtechnisch so wichtig gewordene *p*-Diazobenzolsulfosäure. Fast gleichzeitig entdeckte er zusammen mit Kolbe, in einer an Kolbe's Salicylsäuresynthese anschliessenden Arbeit, die Rosolsäure, welche, nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt, eine Zeit lang auch technische Verwendung fand. Diesem chemisch sehr fruchtbaren Beginn von Schmitt's Laufbahn folgt dann eine publicationsarme Zeit, offenbar im Zusammenhang mit seinen dafür weniger günstigen Lebensstellungen. Viele Jahre später (1884) sehen wir ihn aber wieder einen wichtigen Schritt, und zwar in der technischen Ausführung der Salicylsäuresynthese seines Lehrers Kolbe thun, indem er als Ersatz der älteren Methode die Salicylsäuredarstellung aus Phenolnatrium und Kohlensäure unter Druck erfand. Diese technisch wichtig gewordene Methode hat er, zum Theil in Gemeinschaft mit Schülern, erfolgreich auf zahlreiche andere Phenole zur technischen Darstellung ihrer Oxysäuren angewendet. So wurden die Oxynaphtoësäuren, die Brenzcatechin-, die Diphenol- und die Oxychinolin-Carbonsäure entdeckt und der Technik zugänglich gemacht. Mit dieser Methode steht auch die von Schmitt bewerkstelligte Ueberführung von Zinkäthyl durch Kohlensäure unter Druck in Propionsäure in Beziehung.

Mit Bennewitz zusammen entdeckte er die bei Einwirkung von Chlorkalklösung auf *p*-Amidophenole entstehende Klasse der Chinonchlorimide, freilich ohne anfangs ihre Constitution richtig zu deuten. Diese Arbeit hat er mit Andresen dann noch weiter fortgesetzt.

Ein ausführlicheres Lebensbild Schmitt's und eine eingehendere Würdigung seiner Arbeiten hat ein dem Verstorbenen näher stehender Fachgenosse für das Jahresschlussheft unsrer »Berichte« zugesagt.

Die Versammlung ehrt das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Sitzen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Rathgen, Dr. F., Berlin;
Eyk, C. van. } Amsterdam;
Steger, A.. }
Herde, Dr. J., Schwientochlowitz;

Uhlmann, Dr. C., Leverkusen;
Herz, Dr. W., } Breslau;
Sachs, cand. chem., } Breslau;
Halsey, Dr. J. T., } Strassburg i/E.;
Pemsel, Dr. W., } Strassburg i/E.;
Epstein, Dr. J., } Strassburg i/E.;
Levy, R. J., Manchester;
Gerber, M., Clermont-Ferrand;
Sundmacher, W., } Braunschweig;
Topaloff, W., } Braunschweig;
Gubser, A., } Zürich;
Müller, H., } Zürich;
Klien, A. R., } Zürich;
Gast, Dr. R., Aschaffenburg;
Henze, Dr. M., } Leipzig;
Mohr, O., } Leipzig;
Striegel, A., } Leipzig;
Müller, B., } Leipzig;
Klemm, K., } Leipzig;
Steiger, Prof. Dr. E., St. Gallen;
Röhmer, Dr. H., } Rostock;
Pape, Dr., } Rostock;
Thamm, E., } Rostock;
Fritsch, K., } Rostock;
Finckh, K. von, } Rostock;
Puls, K., } Rostock;
Zimmermann, R., } Rostock;
Ottens, J., } Rostock;
Koerger, L., } Rostock;
Petow, K., } Rostock;
Scheven, W., } Rostock;
Albert, M., } Rostock;
Johannssen, Fr., } Rostock;
Brandt, O., } Rostock;
Metzke, H., } Rostock;
Wendebake, B., } Rostock;
Bauer, H., } Rostock;
Franke, M., } Rostock;
Müller, Fr., } Rostock;
Etter, K., } Rostock;
Bartsch, F., } Rostock;
Wennekes, H., } Rostock;
Rohrbach, E., } Rostock;

Hecker, G.,
Pitsch, M.,
Reimann, H.,
Schaper, L.,
Zimmer, Fr.,
Habbema, H. T.,
Gräfenhan, W.,
Trautler, G.,
Weppner, R.,
Helbig, M.,
Koritzky, R.,
Schneider, G.,
Bijvanck, H.,
Eichwede, H.,
Mayr, E.,
} Rostock;

Müller, Dr. J., Zürich;
Clowes, G.,
Shuttleworth, A. E.,
} München;

Lang, Dr. W., Griesheim;
Krzmař, H., Prag;
Randone, Dr. G., Turin;
Schwarz, R., Berlin;
Rappeport, Th., Charlottenburg;
Goldberg, P., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Beyerinck, Prof. Dr. M. W., Director des bacteriologischen Instituts des Polytechnicums, Delft
Sjollema, Dr. B., Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation, Groningen
} Göttingen;

Pope, Thomas Henry, South Street, Ponders End near London (durch G. T. Moody und W. J. Pope);
Stoddard, Dr. W. B., 1772 Pearl Street, Denver (Col., U. S. A.) (durch J. Remsen und E. Renouf);
Knell, C. W., Maximilianstr. 3 IV
Alfa, J., Karlstr. 29,
} München (durch C. Mai u. R. Weinland);

Neubner, Rich., Schillerstr. 90 II, Charlottenburg (durch O. N. Witt und G. v. Knorre);
Ossenbeck, A., Mittelstr. 18, Köln a/Rh. (durch Th. Zincke und R. Schenck);
Honcamp, Franz, Schillerstr. 28, Erfurt (durch O. Wallach und A. Koetz);

Oddo, Prof. Giuseppe, Regia Università, Cagliani (durch D. Helbig und A. Miolati);

Schwarz, Otto, Chem. Institut, Tübingen (durch C. Bülow und W. Schmitz);

Helmolt, Dr. Hans von, Grünau bei Berlin (durch E. Täuber und C. Senger);

Laska, Dr. Leopold, Kaiserstr. 58 I, Offenbach a/M. (durch C. Hartmann und J. Hoerlin);

Fink, Dr. Isidor, Ackergasse 1a, Wien IX (durch F. Ulzer und S. Blumenfeld);

Browning, Dr. Philip E.,
Havens, Franke S.,
Morgan, W. Conger,
} New Haven, Conn. (durch F. A. Gooch und W. G. Mixter);

Wiedermann, Fritz, Bismarckstr. 5 II, Charlottenburg (durch C. Liebermann und H. Finkenheiner);

Oberg, Dr. Wilhelm, Gitschinerstr. 16 II, Berlin SW. (durch A. Neumann und E. Woerner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 86. Hamburg, Leipzig 1898.

810. Guareschi, Icilio. Nozioni di Zoochimica. Torino 1898.

811. Festgabe, den Theilnehmern an der 26. Jahresversammlung des Deutschen Apothekervereins in Strassburg am 23.—27. August 1897 gewidmet von den Elsass-Lothringen'schen Apothekervereinen Strassburg 1897.

922. van Ryn, Willem. Die Stereochemie des Stickstoffs. Gekrönte Preisschrift von der Universität Zürich. Zürich 1897.

923. Landolt, H. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
i. V.
C. Schotten.

Mittheilungen.

61. A. Piutti und R. Piccoli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf *p*-Amidophenol und dessen Aether.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Vor ca. einem Jahre erschien im »Archiv der Pharmacie« (Bd. 233, S. 620) eine Abhandlung von Hrn. Wirths über die Einwirkung der zweibasischen Säuren und deren Ester auf *p*-Amidophenol und seine Methyl- und Aethyl-Derivate.

Der Verfasser erwähnt zwar, obwohl sehr unvollständig, einige der verschiedenen Veröffentlichungen[1]), welche in hiesigem Laboratorium über denselben Gegenstand schon früher gemacht worden waren; aber er bemerkt nicht, dass bei den Derivaten der Oxalsäure seine Resultate in wesentlichem Widerspruch mit den von Castellaneta sich befinden. Letzterer hatte gefunden, dass bei Oxalsäure und Malonsäure, sowie bei deren Estern, kein Imid, sondern ein disubstituirtes Diamid und ein substituirtes Monoamid sich bilden, nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2\,R\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 3\,C_6H_4\begin{cases}OR'\\NH_2\end{cases} = 3\,H_2O + R\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.OR'\\CO.NH.C_6H_4.OR'\end{cases} + R\begin{cases}COOH\\CO.NH.C_6H_4.OR'.\end{cases}$$

$$\text{II. } 2\,R\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 3\,C_6H_4\begin{cases}OR'\\NH_2\end{cases} = 3\,C_2H_5.OH + R\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.OR'\\CO.NH.C_6H_4.OR'\end{cases} + R\begin{cases}COOC_2H_5\\CO.NH.C_6H_4.OR'.\end{cases}$$

Hr. Wirths behauptet dagegen, bei molekularen Mengen von Oxalester und *p*-Amidophenol im geschlossenen Rohre, nicht nur das Diamid bekommen zu haben, sondern auch das substituirte Imid, das heisst Oxalyl-*p*-Amidophenol, und die Methyl- und Aethylderivate.

Es war aber auffallend, dass die von Wirths beschriebenen Producte dieselben Eigenschaften wie die von Castellaneta erhaltenen Verbindungen besassen. Diese Thatsache führte uns, da wir neuerdings Gelegenheit hatten, auf die Reaction zurückzukommen, zur Wiederholung der Versuche über Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Amidophenole.

Wir konnten so nur die Resultate von Hrn. Castellaneta bestätigen, denn wir erhielten bei unseren zahlreichen Operationen stets folgende drei Producte: ein erstes (in beträchtlicher Menge) in Wasser,

[1]) Piutti, Gazz. chim. 16, 251 und diese Berichte 19, R. 696. — R. Accad. Scienze fis. e Mat. Napoli F. 3, 1893. — Gazz. chim. 25, p. II, 1895. — Castellaneta, Orosi, Settembre 1893. — Gazz. chim. 25, p. II, 1895.

Alkohol und Essigsäure unlöslich (oder fast unlöslich), mit hohem Schmelzpunkt, einem disubstituirten Oxamid entsprechend:

$$R'O . C_6H_4 . NH . OC . CO . NH . C_6H_4 . OR'.$$

Dann ein zweites, in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich, dem Ester der substituirten Oxaminsäure entsprechend:

$$C_2H_5 . OOC . CO . NH . C_6H_4 . OR',$$

und ein drittes (besonders aus Phenetidin), welches in der Mutterlauge sich befindet und der Zusammensetzung einer substituirten Oxaminsäure entspricht[1]):

$$HOOC . CO . NH . C_6H_4 . OR'.$$

In keinem Falle konnten wir jedoch die Abkömmlinge des Oximids erhalten:

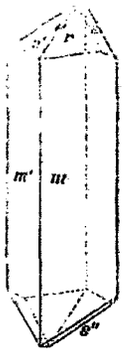
$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix} > N . C_6H_4 . OR'.$$

Wir theilen in dieser Abhandlung die Resultate mehrerer, genau nach den Angaben von Hrn. Wirths ausgeführten Versuche mit und fügen einige Beweise hinzu, um die Zusammensetzung der von ihm als Oximide betrachteten Verbindungen festzustellen, und überdies deren krystallographische Bestimmungen, von Hrn. Prof. Scacchi ausgeführt, um jeden Zweifel an der Identität dieser Substanzen zu beseitigen.

I. Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Amidophenol.

Diäthyloxalsäureester und *p*-Amidophenol werden in molekularen Mengen in zugeschmolzenem Rohre bei 160° eine Stunde lang erhitzt.

Fig. 1.



p Oxyphenyloxaminsäureäthylester

Aus dem Reactionsproduct bekommt man eine in Alkohol, heissem Wasser und Essigsäure lösliche Substanz, welche bei 184—185° schmilzt und, der Analyse nach, der Zusammensetzung des *p*-Oxyphenyloxaminsäureäthylesters entspricht:

$$C_2H_5 . OOC . CO . NH . C_6H_4 . OH;$$

denn 0.2685 g Substanz gaben 0.5635 g CO_2 und 0.1296 g Wasser und 0.1811 g gaben nach der Methode von Kjeldahl 12.6 mg Stickstoff:

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.
Gef. » 57.24, » 5.36, » 6.95.

Dieser Ester bildet durchsichtige, glasglänzende, rhombische, sehr lange Prismen, manchmal Nadeln.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0.81902 : 1 : 0.65750.$$
$$\beta = 84° 23'.$$

[1]) Die Bildung dieser Säure wurde festgestellt durch Analysen und durch Vergleichung mit den von Castellaneta beschriebenen Säuren.

Beobachtete Formen: a = (100), m = (110), n = (112), s = (011), e = (102), die letzte nur als Spaltungsfläche gefunden.

Gefundene Combinationen: mns, Fig. 1, mnsa.

Gefundene Zone: [m'ns].

Winkel	berechnet	Mittel	gemessen n	Grenzen
mm' = 110 : $1\bar{1}0$	—	78° 22'	8	78° 15'—78° 32'
am = 100 : 110	39° 11'	39° 20'	1	—
mn = 110 : 112	—	59° 14'	4	59° 11'—59° 17'
m''s = $\bar{1}10$: 011	73° 35'	74° 04'	1	—
m''n = $\bar{1}10$: 112	—	98° 56'	4	98° 55'—98° 58'
ms = 110 : 011	65° 50'	65° 44'	1	—
nn' = 112 : $1\bar{1}2$	32° 45'	32° 56'	1	—

Die Krystalle sind sehr selten deutlich ausgebildet und zeigen Flächen, welche nicht genau gemessen werden können. Von einer grossen Zahl von untersuchten Krystallen wurden nur die oben angegebenen Messungen bekommen; die abgeleiteten Constanten sind deshalb nur als annähernde zu betrachten. Die besten Reflexe werden von den Flächen m gegeben.

Spaltbarkeit sehr leicht, aber wenig deutlich nach e (= 112), nicht als Fläche in den Krystallen gefunden.

Das Symbol ergiebt sich aus dem Winkel me = 110 : 102, berechnet 69° 40' und gemessen 69° 46' (Mittel von 7 Messungen zwischen 69° 05' und 70° 27' schwankend) und aus dem Vorhandensein dieser Fläche in der Zone [nn'].

Auf den Flächen m wurden optische Auslöschungen gefunden, welche gegen ihre Combinationskanten schief sind.

Die Zusammensetzung dieses Esters wird leicht nachgewiesen, indem er mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre bei 100° in *p*-Amidophenol, Oxalsäure und Chloräthyl gespalten wird. Mit concentrirtem Ammoniak bildet sich das *p*-Oxyphenyloxamid:

$$H_2N . OC . CO . NH . C_6H_4 . OH.$$

Diese Substanz besteht aus feinen, farblosen, bei ca. 266° unter Zersetzung sublimirbaren Nadeln.

0.1645 g Sbst. : 25.7 mg N.

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.55. Gef. 15.62.

Der in Alkohol und Essigsäure unlösliche und von Wirths als Oxalyl-*p*-Amidophenol betrachtete Theil des Reactionsproductes ist

nichts anderes, als das schon von Castellaneta beschriebene Di-*p*-Oxyphenyloxamid, welches über 280° sublimirt und auf Platinblech schmilzt.

0.2305 g Sbst.: 0.5236 g CO_2, 0.0986 g H_2O.
0.1742 g Sbst.: 17.5 mg N.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.
Gef. » 61.83, » 4.74, » 10.04.

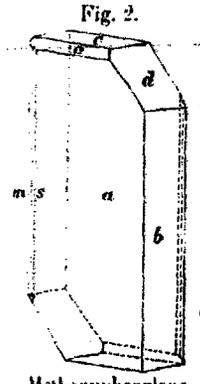
II. Einwirkung des Oxalesters auf *p*-Anisidin.

Das auf dieselbe Methode erhaltene Reactionsproduct wird mit kochendem Wasser erschöpft, aus welchem der *p*-Methoxyphenyloxaminsäureester in langen, weissen Nadeln krystallisirt.

0.2427 g Sbst.: 0.5266 g CO_2, 0.1318 g H_2O.
0.1698 g Sbst.: 11 mg N.

$C_{11}H_{13}NO_4$. Ber. C 59.19, H 5.83, N 6.27.
Gef. » 59.13, » 6.03, » 6.47.

Fig. 2.



p-Methoxyphenyloxaminsäureäthylester.

Dieser Ester schmilzt bei 108—109°, löst sich in kochendem Wasser, Essigsäure und Alkohol, aus welchem er sich als glänzende, farblose und zusammengedrückte Prismen ausscheidet.

Krystallsystem: Triklin.

a : b : c = 1.61646 : 1 : 1.19475.

$\alpha = 95^0\,44'\,54''$, $\beta = 86^0\,08'\,15''$, $\gamma = 96^0\,18'\,43''$.

Beobachtete Formen: a = (100), b = (010), c = (001), d = (011), e = (101), m = $(1\bar{1}0)$, s = $(2\bar{1}0)$.

Gefundene Combinationen: a b c d, a b c d e, a b c d e m s (Fig. 2).

Gefundene Zonen: [a e c], [b a s m], [b d c], [d e m].

Winkel	berechnet	Mittel	gemessen n	Grenzen
ac = 100 : 001	—	93° 16'	6	93° 04' — 93° 24'
ce = 001 : 101	37° 38'	37° 39'	2	37° 16' — 38° 02'
ab = 100 : 010	—	84° 02'	5	83° 52' — 84° 16'
as = 100 : $2\bar{1}0$	41° 21'	41° 22'	4	41° 14' — 41° 32'
am = 100 : $1\bar{1}0$	—	62° 43'	5	62° 07' — 62° 54'
bc = 010 : 001	—	84° 38'	6	84° 28' — 84° 43'
cd = 001 : 011	47° 02'	47° 02'	3	46° 59' — 47° 05'
bd = 010 : 011	—	37° 36'	5	37° 29' — 37° 56'
dm = 011 : $1\bar{1}0$	46° 45'	46° 43'	1	—
de = 011 : $10\bar{1}$	53° 56'	54° 02'	1	—
em = $10\bar{1}$: $1\bar{1}0$	79° 19'	79° 24'	2	79° 17' — 79° 31'
be = 010 : $10\bar{1}$	81° 54'	81° 59'	1	—
ds = 011 : $2\bar{1}0$	60° 30'	60° 44'	1	—
es = $10\bar{1}$: $2\bar{1}0$	68° 20'	68° 39'	1	—
ad = 100 : 011	87° 37'	87° 47'	5	87° 35' — 88° 02'

Die Krystalle sind gewöhnlich von den Flächen a, b, d, c, e begrenzt, von denen die erste immer die grösste ist, während von den beiden letzteren die eine grösser oder kleiner als die andere sein kann.

Die anderen zwei Flächen m und s erscheinen weniger oft und sind kaum sichtbar. Die besten Reflexe am Goniometer werden von den Flächen a, b, c, d gegeben.

Die Spaltbarkeit ist ziemlich leicht und parallel zu a.

Auf den Flächen a und b findet man optische Auslöschungen, welche gegen ihre Combinationskanten schief sind. Im convergenten Licht bemerkt man die Trace einer optischen Axe, die circa 32° (gelbes Licht) gegen die Normale derselben Fläche geneigt ist.

Der *p*-Methoxyphenyloxaminsäureester, dessen Zusammensetzung aus den Spaltungsproducten mit concentrirter Salzsäure und Kalilauge sich ergiebt, liefert mit concentrirtem Ammoniak *p*-Methoxyphenyloxamid,

$$H_2N.OC.CO.NH.C_6H_4.OCH_3,$$

welches wenig in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol löslich ist, aus dem es sich in weissen, bei 241° schmelzenden Flocken abscheidet.

16.37 g Sbst.: 23.2 mg N.

$C_9H_{10}N_2O_3$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.17.

III. Einwirkung von Oxalester auf *p*-Phenetidin.

Auch bei dieser Reaction, in der üblichen Weise ausgeführt, bekommt man aus dem wässrigen Auszug den *p*-Aethoxyphenyloxaminsäureester in grossen, glänzenden, hexagonalen Lamellen, welche bei 108—110° schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich sind.

0.2470 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 und 0.1438 g H_2O.

0.2452 g Sbst.: 14.85 mg N.

$C_{11}H_{15}NO_4$. Ber. C 60.75, H 6.32, N 5.90.
Gef. » 60.74, » 6.46, » 6.05.

Krystallsystem: Monoklin.

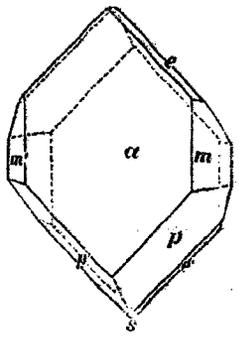
a : b : c = 1.32727 : 1 : 0.95580.

Beobachtete Formen: a = (100), b = (010), m = (110), e = (011), s = (10$\bar{2}$), n = (211), p = (11$\bar{1}$).

Gefundene Combinationen: apm, apme, apmes (Fig. 3), apmesnb.

Gefundene Zonen: [amb], [nme''], [pe''n''], [p'se''], [ebe''].

Fig. 3.



p-Aethoxyphenyloxaminsäureäthylester.

Winkel	berechnet	Mittel	gemessen n	Grenzen
am = 100 : 110	52°59'	52°59'	7	52°41'—53°12'
bm = 010 : 110	37°01'	36°59'	2	36°50'—37°08'
mm'' = 110 : $\bar{1}$10	—	74°02'	11	73°54'—74°12'
pn'' = 111 : $\bar{2}$11	73°10'	73°11'	1	—
pe'' = 111 : 011	27°51'	27°52'	9	27°36—28°07'
ap = 100 : 111	63°47'	63°43'	9	63°28'—63°59'
ae = 100 : 011	88°22'	87°59'	1	—
as = 100 : 102	72°12'	72°09'	2	72°04'—72°14'
em'' = 011 : $\bar{1}$10	—	57°42'	6	57°19'—57°52'
en' = 011 : $\bar{2}$11	87°03'	87°05'	1	—
mp = 110 : 111	40°27'	40°31'	4	40°23'—40°37'
em = 011 : 110	55°21'	55°24'	6	55°10'—55°33'
mp'' = 110 : $\bar{1}$11	76°47'	76°50'	2	76°42'—76°58'
ee' = 011 : 0$\bar{1}$1	—	87°22'	7	87°20'—87°31'
be = 010 : 011	46°19'	46°25'	1	—
p'n'' = $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$: $\bar{2}$11	107°10'	107°16'	1	—
ps = 111 : 102	41°11'	41°17'	4	40°59'—41°32'
e''s = 011 : 102	47°12'	47°08'	1	—
p'e'' = $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$: 011	88°24'	88°20'	5	88°09'—88°28'
pp' = 111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	76°36'	76°39'	4	76°29'—76°59'

Die Flächen a, m und p sind immer vorhanden und die erste derselben ist die grösste: die Flächen b, s und n erschienen selten und sind stets sehr klein. Die Flächen, welche die besten Messungen am Goniometer geben, sind m und e. Die a und p, obwohl sehr glänzend, zeigen an ihrer Oberfläche kleine Unregelmässigkeiten und geben deshalb wenig deutliche Reflexe.

Die Spaltbarkeit ist nicht beobachtet worden. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zu der Symmetrieebene. Die spitze Bissextrix befindet sich in der Symmetrieebene und ist mit ca. 72° (gelbes Licht) zu der Axe c im stumpfen Winkel β geneigt. Auf der Fläche a bemerkt man nur den centralen Theil der Interferenzfigur.

Der *p*-Aethoxyphenyloxaminsäureester wurde wie die vorigen Ester erkannt. Mit alkoholischem Ammoniak giebt er *p*-Aethoxyphenyloxamid:

$$H_2N.OC.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5,$$

welches sich als weisse, in kochendem Alkohol lösliche und bei 241.5° schmelzende Flocken ausscheidet.

0.1186 g Sbst.: 21.4 mg N.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 13.46, Gef. 13.49.

Zum Schluss sei Folgendes bemerkt: die Verbindungen von Hrn. Wirths

beschrieben als	sind dagegen
Oxalyl-*p*-Amidophenol	Di-*p*-Oxyphenyloxamid
$\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_4.OH$, bei 350° unschm.	$\begin{matrix}CO.N.C_6H_4.OH\\CO.N.C_6H_4.OH\end{matrix}$, subl. über 280°.
Oxalyl-*p*-Anisidin	*p*-Methoxyphenyloxaminsäureäthylester
$\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_4.OCH_3$. Schmp. 115°.	$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_4.OCH_3\\COO.C_2H_5\end{matrix}$ Schmp. 108—109°.
Oxalyl-*p*-Phenetidin	*p*-Aethoxyphenyloxaminsäureäthylester
$\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_4.OC_2H_5$. Schmp. 110°.	$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix}$ Schmp. 109—110°.

Neapel. Instituto di Chimica farmaceutica e tossicologica. Università.

62. H. v. Pechmann und Wilhelm Schmitz: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Anilide zweibasischer Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Oxanilid reagirt, wenn es anhaltend mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wird, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix} + COOH.CH_3 = \begin{matrix}CO.N(C_6H_5)\\CO.N(C_6H_5)\end{matrix}\!>\!C:CH_2 + 2\,H_2O.$$

Die dabei entstehende Verbindung, welche kürzlich als Vinylidenoxanilid [1]) beschrieben wurde, enthält einen Glyoxalinring, also ein fünfgliedriges Ringsystem mit zwei Stickstoffatomen, eine Auffassung, welche durch das Verhalten der Verbindung in jeder Beziehung bestätigt wird.

Die folgenden Versuche wurden zur Entscheidung der Frage angestellt, ob die Anilide anderer zweibasischer Säuren unter den vorgenannten Bedingungen ebenfalls unter Bildung von cyclischen Complexen reagiren. Carbanilid könnte so zu einem zwei Stickstoff-

[1]) Diese Berichte 30, 2791.

atome enthaltenden Vierring, **Malonanilid** zu einem ebensolchen Sechsring, **Succinanilid** zu einem Siebenring führen. Die Versuche ergaben, dass keine der genannten Reactionen eintrat — nicht einmal bei Malonanilid, wo die Wahrscheinlichkeit dafür unter Bildung eines Chinazolinringes relativ am grössten war —, sondern dass Verseifung unter Bildung von Acetanilid stattfand: eine Ausnahme bildete Succinanilid, insofern es Succinanil, also keinen Sieben-, sondern einen Fünf-Ring lieferte.

Carbanilid.

10 g Carbanilid wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid und 6 g geschmolzenem Natriumacetat einige Stunden zum Kochen erhitzt, wobei von Anfang an ununterbrochen Kohlendioxyd entwickelt wurde. Auf Zusatz von Wasser entstand schliesslich eine klare Lösung, welche mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt wurde. Der Aether hinterliess reines **Acetanilid**.

Malonanilid.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dieses Anilid ist schon von **Rügheimer**[1]) untersucht worden. Er giebt nur an, dass dabei eine Verbindung entsteht, welche aus Ligroïn in breiten Nadeln krystallisirt. Diese war wohl nichts anderes als Acetanilid, wenigstens erhielten wir Acetanilid, als wir den Versuch in Gegenwart von Natriumacetat unter den für Carbanilid eingehaltenen Bedingungen wiederholten. Die Reaction verläuft ebenfalls unter regelmässiger Kohlensäureentwickelung. Nach der Zersetzung des braunen Reactionsproductes mit Wasser wird filtrirt, das Filtrat mit Soda übersättigt und mit Aether erschöpft. Dieser hinterlässt reines **Acetanilid**. Schmp. 114°.

C_8H_9NO. Ber. C 71.1, H 6.7, N 10.4.
Gef. » 71.1, » 6.7, » 11.2.

Succinanilid.

Dieses wurde mit 8 Th. Essigsäureanhydrid und 1 Th. Natriumacetat 4 Stunden gekocht, worauf nach Zusatz von Wasser **Succinanil** in farblosen Krystallen ausfiel. Schmp. 150°, aus verdünntem Alkohol.

[1]) Diese Berichte 17, 235.

63. O. Wallach und Walther Borsche: Ueber Sulfonale cyclischer Ketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. März.)

Nachdem sich an einer ganzen Reihe von Beispielen schon hatte zeigen lassen[1]), eine wie grosse Aehnlichkeit hinsichtlich ihrer Condensationsneigung die cyclischen Ketone mit dem gewöhnlichen Aceton aufweisen, lag es nahe anzunehmen, dass sich von cyclischen Verbindungen auch ebenso leicht Mercaptole und Sulfonale würden ableiten lassen, wie von dem einfachsten Keton. Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussicht vollkommen bestätigt, und im Folgenden sollen einige der Verbindungen beschrieben werden, welche wir aus penta- hexa- und hepta-cyclischen Ketonen erhalten haben.

Pentanon-Sulfonal. $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>C(SO_2C_2H_5)_2$.

In eine eiskalte, aus 1 Mol. Pentanon und 2 Mol. Aethylmercaptan hergestellte Mischung wurde bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich unter Erwärmung fast augenblicklich. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das nicht in Reaction getretene Mercaptan durch Waschen mit verdünnter Natronlauge entfernt. Es blieb ein hellgelbes Oel zurück, das mit einer fünfprocentigen Permanganatlösung durchgeschüttelt wurde, bis die rothe Farbe des Oxydationsmittels bestehen blieb. Die aufgekochte Flüssigkeit wurde heiss filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Das auf dem Filter bleibende Mangansuperoxyd, welches ziemlich viel von dem entstandenen Product zurückhält, wurde mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle bestanden aus dem erwarteten Pentanonsulfonal.

$C_9H_{18}S_2O_4$. Ber. C 42.51, H 7.33[2]).
Gef. » 42.48, » 7.14.

Die Reaction hat sich also in folgender Weise vollzogen:

$$\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>CO + 2SH.C_2H_5 = H_2O + \begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>C(SC_2H_5)_2$$

$$\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>C(SC_2H_5)_2 + O_4 = \begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\!\!>C(SO_2C_2H_5)_2.$$

Das Pentanonsulfonal ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus heissem Wasser krystallisirt es in federartig ausgebildeten Krystallen, aus

[1]) Diese Berichte 29, 1595, 2955; 30, 1094.
[2]) Die Sulfonale sind sehr schwer verbrennlich.

verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128°.

Methylpentanon-Sulfonal, $\begin{matrix} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2 \quad\quad CH_2 \end{matrix} > C(SO_2C_2H_5)_2$.

Die Reaction zwischen Methylpentanon (aus Methyladipinsäure) und Mercaptan spielt sich ebenso ab, wie es eben für das Pentanon beschrieben worden ist.

Das Sulfonal krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden, schiefen Prismen, die bei 110.5—111.5° schmelzen.

$C_{10}H_{20}S_2O_4$. Ber. C 44.74, H 7.52, S 23.9.
Gef. » 45.16, » 7.64, » 23.39.

Methylhexanonsulfonal, $\begin{matrix} & & CH_2 \\ (CH_3)HC & & C(SO_2C_2H_5)_2 \\ & H_2C & CH_2 \\ & CH_2 & \end{matrix}$

Die Condensation von 1 Mol. Methylhexanon (aus Pulegon) und 2 Mol. Mercaptan verläuft unter denselben Erscheinungen wie bei den Pentanonen. Die Ausbeute an Sulfonal, welches bei der Oxydation des ersten Reactionsproductes mit Permanganat unter den erst angegebenen Bedingungen sich bildet, lässt aber zu wünschen übrig. Es beruht das vermuthlich auf der grossen Neigung des Methylhexanons zur Selbstcondensation bei Gegenwart von Salzsäure, wodurch ein Theil des Ketons der Reaction mit dem Sulfhydrat entzogen wird.

Auch das Methylhexanonsulfonal ist schwer löslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 104—105°.

$C_{11}H_{22}S_2O_4$. Ber. C 46.76, H 7.86.
Gef. » 46.9, » 8.1.

Heptanonsulfonal, $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CH_2 \end{matrix} > C(SO_2C_2H_5)_2$.

Suberon (1 Mol.) und Mercaptan (2 Mol.) vereinigen sich, wenn man ein Gemisch der Substanzen mit Salzsäuregas sättigt, sehr leicht unter Wasserabgabe, und das entstandene Mercaptol giebt bei der Oxydation sehr gute Ausbeute an dem zugehörigen Sulfonal.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in sternartig vereinigten Krystallen, aus absolutem Alkohol in derben, bei 136—138° schmelzenden Prismen.

$C_{11}H_{22}S_2O_4$. Ber. C 46.76, H 7.86.
Gef. » 46.80, » 8.0.

64. A. Hantzsch: Ueber Diazoniumhydrat in wässriger Lösung.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Schon früher habe ich durch Digestion von Diazoniumchlorid mit Silbersalzen in wässriger Lösung wasserlösliche Diazoniumsalze selbst sehr schwacher Säuren, z. B. Diazoniumcarbonate, erhalten, die sich freilich beim Eindunsten nach Art fast aller Diazoniumsalze zersetzten, die sich aber in Lösung in allen wesentlichen Punkten wie die entsprechenden Kaliumsalz- oder Ammoniumsalz-Lösungen verhielten. Bereits damals wurde daraus geschlossen, dass das Diazonium ein völlig normales *Ammonium* (*zusammengesetztes* Alkalimetall), sein Hydrat also eine starke Base sein müsse, die deshalb auch nicht gegenüber anderen Basen die Rolle einer Säure spielen könne. Die normalen Diazotate sind danach nicht auf die Diazoniumformel vom Ammoniumtypus $C_6H_5 . \underset{N}{\underset{\cdots}{N}} . OMe$, sondern auf die azoähnliche Syndiazoformel vom Oximtypus $\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ Me\,O . \ddot{N} \end{matrix}$ bezogen worden, unter Annahme einer intramolekularen Umwandlung des Diazoniumhydrats (bezw. primär des Diazoniumsalzes) durch Alkali in Syndiazotat gemäss der Formulirung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & ONa \\ \dot{N} & \cdot N + & \\ HO & & H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 & & ONa \\ \dot{N} & & \dot{N} \\ HO & & H \end{matrix} .$$

Diazoniumhydratlösungen darzustellen, gelang damals nicht. Da die aus *p*-Chlor- oder *p*-Brom-Diazoniumchlorid erhältlichen Carbonate, Acetate, Nitrite u. s. w. in Lösung viel haltbarer waren, als die aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid, so wurde der nahe liegende Versuch[1]), durch Digestion mit Silberoxyd eine Hydrat-Lösung $R . N_2 . OH$ darzustellen, ebenfalls mit *p*-Chlordiazoniumchlorid ausgeführt; hierbei wurde aber die Lösung erst durch einen grossen Ueberschuss von Silberoxyd chlorfrei; gleichzeitig mit dem Chlorsilber wurde aber auch die weitaus grösste Menge der Diazoverbindung als kaum lösliches, direct kuppelndes, normales Silberdiazotat gefällt; die Reaction verlief also ganz überwiegend folgendermaassen:

$$ClC_6H_4 . N_2 . Cl + Ag_2O = ClC_6H_4 . N_2 . OAg + AgCl.$$

Allein aus anderen Diazoniumchloriden, und namentlich gerade aus dem einfachen, nicht substituirten Salz, lässt sich auch die erste

[1]) Diese Berichte, 28, 1748.

Phase dieser Reaction festhalten; man erhält eine Lösung von Diazoniumhydrat gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . \underset{N}{N} . Cl + AgOH = C_6H_5 . \underset{N}{N} . OH + AgCl.$$

Hierbei ist freilich einerseits ein Ueberschuss von Silberoxyd möglichst zu vermeiden, da sonst ebenfalls viel Silberdiazotat gefällt wird; andererseits genügt aber auch nicht die berechnete Menge von Silberoxyd, da sich die Bildung des Syndiazotats auch hier nicht völlig vermeiden lässt.

Diazoniumhydratlösung wird am besten folgendermaassen bereitet:

Etwa 0.7 g reines Diazoniumchlorid wird in etwa 50 ccm Wasser bei 0° gelöst und statt mit der berechneten Menge (0.62 g) mit etwa 0.8 g frisch bereitetem feuchtem Silberoxyd in Eis etwa 5 Minuten lang geschüttelt. Alsdann ist in dem Filtrat nur noch eine Spur von Chlor und gar kein Silber nachweisbar; es stellt eine fast reine Lösung des Hydrates $C_6H_5 . N_2 . OH$ dar.

Diazoniumhydrat-Lösung reagirt sehr stark alkalisch und kuppelt augenblicklich und äusserst intensiv schon mit freiem (und natürlich auch mit alkalischem) β-Naphtol. Sie besitzt zwar, auf die obige Weise erhalten, stets eine gelbliche Farbe, doch ist dieselbe nur dem Beginn einer spurenweisen Zersetzung (Harzbildung) zuzuschreiben; denn die mit Silberoxyd digerirte Lösung bleibt anfangs völlig farblos und wird erst während des zur völligen Entchlorung nöthigen anhaltenden Schüttelns gelblich; endlich lässt sich eine ähnlich bereitete Pseudocumol-Diazoniumhydratlösung (beim gewöhnlichen Diazoniumhydrat gelingt dies weniger gut) durch nochmaliges Schütteln mit etwas Silberoxyd nahezu entfärben. Ganz reine Diazoniumhydrat-Lösungen sind also zweifellos farblos.

Diazoniumhydrat lässt sich ganz wie Ammoniumhydrat mit Säuren auf den neutralen Punkt scharf titriren; am besten mit Methylorange als Indicator; weniger gut mit Lakmus und Phenolphtaleïn, und zwar hauptsächlich wohl deshalb, weil diese Indicatoren, und namentlich das Phenolphtaleïn, durch Diazoniumverbindungen unter Entfärbung rasch zerstört werden.

Man hat daher bei Anwendung von Lakmus zu tüpfeln und bei Anwendung von Phenolphtaleïn den Indicator erst kurz vor Eintritt der Neutralität zuzusetzen. Weit sicherer und bequemer ist, wie erwähnt, die Gehaltsbestimmung mit Methylorange, wobei der Farbenumschlag, trotz der gelblichen Farbe der Hydratlösung, stets scharf zu beobachten ist.

Zufolge äusserst zahlreicher derartiger, selbstverständlich stets bei 0° ausgeführter Titrationen enthält eine nach obiger Vorschrift

bereitete Lösung anfangs meist 70—75 pCt. der auf das angewandte Diazoniumchlorid berechneten Menge von Diazoniumhydrat. Die fehlenden 25—30 pCt. sind auch hier als stark kuppelndes Silberdiazotat im Niederschlage durch den zur völligen Entchlorung unvermeidlichen Ueberschuss von Silberoxyd fixirt [1].

Man kann in der Diazoniumhydrat-Lösung auch den Diazostickstoff durch Kochen im Kohlensäurestrom bestimmen; jedoch nur, wenn man vorher bei 0° mit Salzsäure übersättigt hat. Zufolge zahlreicher Bestimmungen stimmten diese Stickstoffmengen (nach Abzug der in dem Flüssigkeitsvolum (meist ca. 50 ccm) gelösten Luftmenge, die natürlich beim Kochen mit ausgetrieben wird) durchaus befriedigend mit dem durch Titration ermittelten Procentgehalt überein.

Diazoniumhydrat lässt sich aber noch auf eine zweite Weise erhalten, nämlich durch Zersetzen des reinen Diazoniumsulfats mit der genau berechneten Menge Baryt in wässriger Lösung; hierbei hat man jedoch unbedingt stets gleichzeitig die Reinheit des sauren Sulfats dadurch zu controlliren, dass die abgewogene Menge des Salzes durch Zufügen der für die Bildung des neutralen und auch neutral reagirenden Sulfates berechneten Menge Barytwassers auch wirklich eine neutral reagirende Flüssigkeit giebt. Wird, was allerdings nur selten der Fall ist, der neutrale Punkt erst durch Zusatz von mehr Baryt erreicht, so ist dies ein Zeichen, dass dem sauren Diazoniumsulfat freie Schwefelsäure adhärirt; derartige Salze werden dann durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol und Fällen mit Aether rein erhalten.

Zur Darstellung der Hydratlösung nach dieser Methode werden danach etwa 0.5 bis höchstens 1 g des Sulfats in etwa 50 ccm Wasser gelöst, zuerst mit der Hälfte der erforderlichen Barytlösung (wobei also neutrale Reaction eintreten muss) und sodann mit demselben Volum Barytwasser und zwar möglichst rasch unter fortwährendem Umschwenken bei 0° versetzt. Hierbei bleibt die Flüssigkeit bis kurz vor Zusatz der letzten Tropfen des Baryts nahezu farblos, woraus wieder die Farblosigkeit der reinen Hydratlösung ersichtlich ist; erst ganz zuletzt färbt sie sich auch hier gelblich und ertheilt auch dem anfangs rein weiss ausgefällten Baryumsulfat eine gelbliche Farbe, die auch vielleicht durch eine Spur von ausgefälltem Diazooxyd verstärkt wird. Die durch ein doppeltes Filter bei 0° vom Baryumsulfat befreite klare Lösung giebt weder mit Chlorbaryum noch mit Schwefelsäure eine Trübung und verhält sich völlig wie die oben beschriebene Flüssig-

[1]) Dem entspricht, dass eine Diazoniumhydratlösung durch weiteres Schütteln mit Silberoxyd schliesslich auf den Titer Null zurückgeht, während im Niederschlag kuppelndes normales Silberdiazotat in grosser Menge nachweisbar ist.

keit. Ja, da hier nicht wie oben ein Ueberschuss eines festen Stoffes (Silberoxyd), sondern genau molekulare Mengen gelöster Stoffe angewandt werden, verläuft die Bildung von Diazoniumhydrat gemäss der Gleichung

$$C_6H_5 . N_2 . SO_4H + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + H_2O + C_6H_5 . N_2 . OH$$

fast quantitativ. Denn als unmittelbar nach dem Zusatz des Baryts die Flüssigkeit nicht filtrirt, sondern sammt dem suspendirten Baryumsulfat zurücktitrirt wurde, zeigte sie zufolge verschiedener Analysen stets einen Diazoniumhydrat-Gehalt von etwa 96 pCt. der berechneten Menge; nach dem Filtriren betrug der Gehalt an dieser Base meist 80—85 pCt. der berechneten Menge, je nach der für diese Operation erforderlichen Zeit.

Die Beständigkeit der Diazoniumhydratlösung ist, wie zu erwarten, sehr gering. Die bei 0° bereiteten, völlig klaren, hellgelben Lösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch zuerst missfarbig rothbraun und scheiden mit der Zeit grosse Mengen eines flockigen Harzes ab, behalten aber trotzdem ihr Kuppelungsvermögen, wenn auch stark abgeschwächt, noch lange bei. Aber auch bei 0° schreitet die Zersetzung unter Dunkelfärbung merklich fort, wie sich durch die continuirliche Abnahme des Titers verfolgen liess. Ferner geht der mit Salzsäure und Methylorange ermittelte Gehalt an Hydrat $C_6H_5N_2OH$ anfangs viel rapider als später zurück, was wohl damit zusammenhängt, dass die Haltbarkeit der Hydratlösung mit der durch Selbstzersetzung vergrösserten Verdünnung ebenfalls grösser wird. Von den zahlreichen Bestimmungen führe ich zur Orientirung über den Rückgang an titrirbarem Hydrat nur folgende an:

1. Diazoniumhydrat aus 0.7 g Diazoniumchlorid und Silberoxyd. Flüssigkeit auf 100 ccm verdünnt; zur Titration je 10 ccm verwandt. Erste Titration des Filtrats 5 Minuten nach dem Schütteln; Gehalt in Procenten des angewandten Diazoniumchlorids ausgedrückt.

Minuten	5	40	70	130
Gehalt	70	56.8	54.1	52.8

2. Diazoniumhydrat aus 0.5 g Diazoniumsulfat und Baryt, alsdann auf 100 ccm verdünnt. Erste Titration unmittelbar nach der Reaction; alle Titrationen ohne Filtration des Baryumsulfats.

Minuten	1	10	20	30
Gehalt	96.1	90.8	88.2	86.8

Die Lösungen selbst waren meist $^1/_{40}$—$^1/_{50}$ normal. Stärkere Concentrationen scheint das Diazoniumhydrat noch weniger gut zu vertragen; auch liess sich alsdann das Baryumsulfat viel schlechter filtriren; bei der Darstellungsvorschrift ist hierauf bereits Bedacht genommen worden.

Derartige im Titer sehr stark zurückgegangene und meist dunkler gewordene Lösungen zeigten übrigens durch Kochen der angesäuerten Lösung im Kohlensäurestrom, dass der Diazostickstoff stets viel weniger stark zurückgegangen war. Das Hydrat $C_6H_5N_2OH$ zersetzt sich also hiernach nicht ausschliesslich in Phenol und Stickstoff, sondern gleichzeitig auch in »Diazoharze«, die mit Säuren noch Stickstoff entbinden. Noch deutlicher zeigt sich dies beim Kochen der reinen Hydratlösung. Hierbei wird zwar annähernd die Hälfte des Gesammtstickstoffs frei, aber die andere Hälfte bleibt in dem massenhaft erzeugten Harze zurück. Dementsprechend ist auch die Menge des mit Dampf übergetriebenen Phenols nicht beträchtlich[1]). Diese Zersetzung des Diazoniumhydrats erinnert an die der Pyridin- und Chinolinmethyliumhydrate, die sich ebenfalls nicht in fester Form isoliren lassen, sondern beim Eindunsten oder Kochen leicht verschmieren. Diese Analogie des Verhaltens ist auch durch die Analogie der Formeln ausgedrückt. Diazoniumhydrat und Chinolinmethyliumhydrat sind zwar beide völlig substituirte Ammoniumhydrate, aber doch von den beständigen quaternären Hydraten darin verschieden, dass sie nicht vier einwerthige, sondern weniger als vier Gruppen, darunter aber eine mehrwerthige, und in Folge dessen Doppelbindungen enthalten. Diese gemeinsame Unbeständigkeit wird also in der doppelten bezw. ringförmigen Bindung des Chinolinmethyliums bezw. der dreifachen Bindung des Diazoniums zu suchen sein; es erklärt sich daraus auch, dass dieses noch unbeständiger als jenes ist.

Die Zersetzung des Diazoniumhydrats durch andere Stoffe erfolgt ebenfalls sehr leicht und trägt vielfach den Charakter einer katalytischen Reaction. Versucht man die gelbliche Diazoniumhydratlösung durch Schütteln mit Thierkohle selbst bei 0° zu entfärben, so gelingt dies zwar, gleichzeitig ist aber auch das Kuppelungsvermögen verschwunden, also das Diazoniumhydrat völlig zerstört worden. Gattermann'sches Kupferpulver vernichtet das Hydrat ebenfalls bei 0° unter lebhafter Stickstoffentwickelung und erzeugt

[1]) Diese Erscheinungen zeigen auch, dass die »typische Diazospaltung« $C_6H_5N_2X = C_6H_5X + N_2$ nicht der typischen Spaltung der Ammoniumverbindungen $H_4NX = HX + H_3N$ analog ist. Denn letztere erfolgt bekanntlich am leichtesten beim Hydrat $H_4N.OH$, kaum beim Chlorid $H_4N.Cl$. So sollte man, wenn der Vorgang in der Diazoreihe vergleichbar wäre, gerade beim Hydrat $C_6H_5N_2.OH$ auch die glatteste Spaltung (in Phenol) erwarten, was nach Obigem aber nicht der Fall ist. Dass die typische Diazospaltung, wie ich von jeher behauptet habe, den Syndiazokörpern zukommt, werde ich später nachweisen.

anscheinend glatt Phenol[1]). Beim Eintragen von Alkohol wird ebenfalls schon bei 0° Stickstoff entbunden und Aldehyd, also die Zersetzungsproducte des Diazoäthers, erzeugt; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht unter ähnlichen Erscheinungen Phenylmercaptan.

Das Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Metallsalze ist wenig charakteristisch. Stark werden nur Mercurichlorid und Silbernitrat gefällt. Der Silberniederschlag wird rasch braun; der Quecksilber-Niederschlag löst sich im überschüssigen Diazoniumhydrat. Alaun wird schwach, aber deutlich, Ferrichlorid aber gar nicht gefällt. Aus Ferrosulfat scheint zuerst Eisenoxydulhydrat zu entstehen. Nickelsalze werden schwach gefällt, Cobaltsalze entfärbt. Vielleicht hängt dieses namentlich in Anbetracht der bereits bestimmten beträchtlichen Stärke des Diazoniumhydrats eigenartige Verhalten mit seiner Neigung zusammen, normale Diazotate oder auch complexe Salze zu liefern.

Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Phenole.

Diese Erscheinungen dürften deshalb ein gewisses Interesse darbieten, weil sie die Bildung von Azofarbstoffen in der einfachsten Form, nämlich bei Abwesenheit fremder Stoffe (Säuren oder Basen) darstellen. Diazoniumhydrat-Lösung kuppelt augenblicklich mit einer rein wässrigen (und natürlich auch alkalischen) Lösung von α- und β-Naphtol, von Resorcin und von Phloroglucin; etwas langsamer scheidet sich der gelbe Azofarbstoff beim Zusammenbringen mit wässriger Lösung von Phenol und *p*-Kresol ab; denselben schliessen sich die wässrigen Lösungen von Acetessigester und Malonsäureester an. Merklich langsamer reagirt eine Lösung von Orthokresol, und anscheinend gar nicht die von Pseudocumenol und Mesitol, sodass in Orthostellung vorhandene Methylgruppen auch hier hemmend wirken. In all diesen Fällen ist jedoch Stickstoffentwickelung nicht zu beobachten. Dieselbe ist aber, allerdings neben der Bildung des Azofarbstoffs, zu beobachten bei der Reaction mit Brenzkatechin und Pyrogallol; und Hydrochinon veranlasst sogar selbst bei 0° nur lebhafte Stickstoffentwickelung, und bildet gar keinen Azofarbstoff, sondern nur missfarbige, dem Eisenhydrat ähnliche Flocken.

---

[1]) Warum gerade Kupfer bezw. Kupferoxydul diese Contactwirkung hervorruft, liesse sich vielleicht folgendermaassen erklären: Silberoxyd erzeugt aus Diazoniumhydrat normales Silberdiazotat; so dürfte im obigen Falle auch zunächst oberflächlich festes normales Cuprodiazotat entstehen; da aber Cuprosalze sehr unbeständig sind, wird die Cuproverbindung viel leichter als die übrigen normalen Diazotate unter Stickstoffentwickelung zerfallen; das regenerirte Kupferoxydul wird von Neuem aus der Hydratlösung Diazotat bilden u. s. w.

Nach Obigem schliesse auch ich mich der Ansicht Goldschmidt's an, wonach die allgemein übliche Methode zur Darstellung von Azofarbstoffen auf die Reaction des primär aus Diazoniumsalzen und Alkali gebildeten Hydrats $C_6H_5N_2OH$ zurückzuführen ist. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass unter anderen Bedingungen und bei Anwendung anderer Diazokörper, z. B. bei der Kuppelung von normalen Syndiazocyaniden in alkoholischer Lösung, oder sogar von einigen Antidiazokörpern, die Farbstoffbildung auch anders verlaufen kann und verlaufen muss.

Verhalten des Diazoniumhydrats gegen Ammoniak und Amine.

Diazoniumhydratlösung färbt sich beim Eintragen in Ammoniaklösung tief orange, wahrscheinlich unter Bildung von Bisdiazoamidobenzol, entwickelt aber auch gleichzeitig deutlich Stickstoff und hat nach etwa zwei Stunden die Farbstoffbildungsfähigkeit völlig eingebüsst. Die Ansicht, dass Bisdiazoamidobenzol entsteht, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass durch Einwirkung von Anilin in wässriger Lösung quantitativ und glatt gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5.N_2.OH + C_6H_5.NH_2 = 2H_2O + C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).N_2.C_6H_5,$$

Bisdiazobenzolanilid vom Explosionspunkt 80 – 81° entsteht. Bemerkenswerth ist auch, dass Phenylhydrazin an sich und in wässriger Lösung das Diazoniumhydrat unter Gasentwickelung und Harzbildung fast augenblicklich zerstört.

Durch rasches Schütteln mit überschüssigem Zinkstaub bei 0° entsteht jedoch aus Diazoniumhydrat fast glatt Phenylhydrazin. Aehnlich, obgleich langsamer, wirkt schweflige Säure. Deshalb scheiterten auch die zahlreichen und vielfach variirten Versuche, ein zu den stereoisomeren Diazosulfonaten in naher Beziehung stehendes Diazoniumsulfit wenigstens in Lösung rein darzustellen. Denn nach dem Vermischen der Hydratlösung mit wässriger schwefliger Säure geht der durch Rücktitration mit Thiosulfat bestimmte Titer an SO_2 so rapid zurück, dass z. B. bei Anwendung der auf neutrales oder saures Diazoniumsulfat berechneten Mengen, nach etwa 20—30 Minuten kaum noch eine Spur schwefliger Säure nachweisbar ist. Dass aber derartige Lösungen zuerst wirklich Diazoniumsulfit enthalten, geht daraus hervor, dass sie durch sofortigen Zusatz von Kali oder Kaliumcarbonat unter Beibehaltung des Kuppelungsvermögens ganz intensiv orange werden; Diazoniumsulfit geht also — durch Isomerisation von Diazonium zu Syndiazo in alkalischer Lösung — in Syndiazosulfonat über. Letzteres Salz verwandelt sich natürlich wiederum rasch unter Verlust der Kuppelungsfähigkeit in das heller gefärbte Antidiazosulfonat, — bei Ueberschuss von Schwefeldioxyd natürlich in Hydrazin.

Ueber das Verhalten des Diazoniumhydrats zu Blausäure bezw. Cyankalium und zu Alkalien wird in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

Andere Diazoniumhydrate lassen sich, namentlich aus methylirten Diazoniumchloriden bezw. Sulfaten, auf dieselbe Weise gewinnen, sind aber im Allgemeinen noch unbeständiger. So zersetzt sich z. B. eine Lösung von Pseudocumoldiazoniumhydrat selbst bei 0° sehr rasch unter rapidem Rückgang des Säuretiters und unter Dunkelfärbung und beim Versuch, aus β-Naphtalindiazoniumsulfat und Baryt Naphtalindiazoniumhydrat $C_{10}H_7N_2OH$ zu erhalten, resultirte unter völliger Zersetzung eine schwarze, schlammähnliche Masse. Die Lösungen der halogenisirten Diazoniumhydrate sind zwar an sich beständiger, aber deshalb nur sehr verdünnt zu erhalten, weil erstens die betreffenden Diazoniumchloride, und zwar mit zunehmender Zahl der im Kern eingetretenen Halogenatome in steigendem Maasse durch den nicht zu vermeidenden Ueberschuss von Silberoxyd grösstentheils in Silberdiazotate übergehen, und zweitens weil die zugehörigen Sulfate durch Baryt ebenso wie bekanntlich durch Alkalien in nicht sehr verdünnter Lösung überwiegend in unlösliche Diazooxyde übergehen. So sei gelegentlich erwähnt, dass auch aus 2, 4-Dibrom-, 2, 4, 6-Tribrom- und Trichlor-Diazoniumsalzen durch freie Alkalien, aber auch durch deren Carbonate, langsam sogar durch deren Acetate, feste gelbe Fällungen entstehen, die wohl trotz ihrer viel geringeren Explosibilität derselben Körperklasse zuzurechnen sind.

Die bisherigen, mehr qualitativen Untersuchungen der Hydratlösung $C_6H_5N_2OH$ zeigen streng genommen eigentlich nur, dass sie sich wie eine ausgesprochene Base ähnlich dem Ammoniumhydrat verhält, aber sich von ihm durch Unbeständigkeit und eine Reihe »abnormer« Reactionen unterscheidet.

Es wird aber demnächst von Hrn. W. Davidson einwurfsfrei bewiesen werden, dass sie wirklich »Diazoniumhydrat« enthalten muss, und dass dieses eine viel stärkere Base als Ammoniumhydrat ist; ebenso, dass die »abnormen« Reactionen nur unter der Annahme erklärt werden können, dass die Hydratlösung ausser den Ionen des Diazoniumhydrats noch ein undissociirtes Hydrat enthält, das mit zunehmender Concentration der Hydroxylionen in Syndiazo umgewandelt wird.

Durch die oben mitgetheilten Thatsachen wird auch die letzte Unklarheit über das angeblich verschiedene Verhalten der isomeren Diazotate gegen Phenylhydrazin beseitigt.

Wie oben erwähnt wurde, zerstören sich Diazoniumhydrat und Phenylhydrazin gegenseitig sehr rasch unter Harzbildung. Andererseits wird Hr. Davidson demnächst durch Zahlen beweisen, dass normales Diazobenzolnatrium, $C_6H_5N_2ONa$, schon in rein wässriger

Lösung und in steigendem Maasse bei steigender Verdünnung in Natron und das Hydrat $C_6H_5N_2OH$ hydrolysirt wird, während dasselbe Salz bei Ueberschuss von Alkali in concentrirter Lösung keine nachweisbare Hydrolyse erleidet. Nun behauptet Hr. Bamberger, weil er, entgegen der von ihm später zugegebenen gleichartigen Reduction der beiden isomeren Diazotate in concentrirt alkalischer Lösung, aus dem normalen Diazotat in verdünnt alkalischer Lösung und bei langsamer Reduction kein oder nur wenig Phenylhydrazin erhielt, nach wie vor[1]), dass sich normale Diazotate und Isodiazotate »absolut verschieden« gegen Phenylhydrazin erhalten und dass meine entgegengesetzte Ansicht »absolut falsch« sei« (l. c. 488). Ich habe nun darauf hin constatirt, dass beide Diazotate bei starkem Ueberschuss von Alkali und in concentrirter Lösung, also unter solchen Bedingungen, unter denen auch das normale Salz als solches intact vorhanden ist und glatt reducirt wird, sich gegen Phenylhydrazin absolut gleich verhalten, d. i. gar nicht reagiren. Wird aber entsprechend den von Hrn. Bamberger bei seinen erfolglosen Reductionsversuchen gewählten Bedingungen (also bei grösserer Verdünnung und geringerem Alkali-Ueberschuss) der alkalischen normalen Diazo-Lösung Phenylhydrazin hinzugefügt, so tritt — und zwar mit steigender Verdünnung in steigendem Maasse — Stickstoffentwickelung und Harzbildung ein. Allein gerade dann ist, wie demnächst bewiesen werden wird, das normale Diazotat bereits sehr erheblich (in NaOH und $C_6H_5N_2OH$) hydrolytisch gespalten; und da nach Obigem gerade nur das Hydrat $C_6H_5N_2OH$ durch Phenylhydrazin zerstört wird, so ist meine angeblich absolut falsche Ansicht vollkommen richtig: Das normale Diazotat verhält sich als solches nicht nur bei der Reduction zu Phenylhydrazin, sondern auch gegenüber Phenylhydrazin genau so wie das Isodiazotat. Wenn eine alkalische normale Diazolösung durch Phenylhydrazin zerstört wird, so reagirt hier nachweislich eben nicht das normale Salz als solches, sondern das durch Hydrolyse erzeugte Hydrat $C_6H_5N_2OH$.

Der Unterschied zwischen normalem Diazotat und Isodiazotat besteht also einfach darin, dass ersteres leicht hydrolysirt wird; dieser Unterschied ist in ähnlicher Weise bei stereoisomeren Oximsalzen R.CH:N.ONa festgestellt und danach auch bei stereoisomeren Diazotaten R.N:N.ONa zu erwarten.

Dies nur zur factischen Berichtigung; auf die damit zusammenhängenden Erörterungen im Journ. f. pr. Chem. einzugehen, liegt keine Veranlassung vor.

Für die Ausführung der obigen Versuche habe ich meinem Privatassistenten Hrn. Dr. M. Schmiedel meinen besten Dank abzustatten.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 55, 497.

65. J. Tambor und F. Wildi: Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzalacetophenons.

(Eingeg. am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie v. Kostanecki [1]) gezeigt hat, sind die ungesättigten Ketone sehr reactionsfähige Körper; es gelang ihm durch Anlagerung von Acetophenon an Benzalacetophenon das Benzaldiacetophenon darzustellen, und aus diesem Körper erhielt er, indem sich das Benzaldiacetophenon wiederum an Benzalacetophenon anlagert, das Dibenzaltriacetophenon.

Es war der Gedanke nahe liegend, zu versuchen, ob das Benzalacetophenon im Stande wäre, Ammoniak und aromatische Amine zu addiren, denn auch das Mesityloxyd addirt Ammoniak und geht in das Diacetonamin über; allerdings ist die Bindung eine lockere, denn nach Sokoloff und Latschinoff [2]) zersetzt sich das Diacetonamin durch Basen bereits in der Kälte und zerfällt wieder in seine Componenten.

Unsere Untersuchung hat ergeben, dass das Benzalacetophenon thatsächlich Ammoniak und primäre aromatische Amine addirt; hingegen gelang es uns nicht, rein aromatische secundäre oder gemischte secundäre Basen anzulagern. Die Anlagerung geht bereits in der Kälte, mit oder meistentheils ohne Alkalizusatz, vor sich. Eine Regelmässigkeit der Anlagerung lässt sich heute noch nicht feststellen, denn die Untersuchung hat ganz merkwürdige Verhältnisse ergeben; so addiren z. B. 2 Moleküle Benzalacetophenon 1 Molekül Ammoniak, 1 Molekül Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2$, 1 : 2 : 5), 1 Molekül der 3 Nitraniline und 1 Molekül α-Naphtylamin; hingegen verbinden sich gleiche Moleküle des Ketons mit Anilin, *p*-Toluidin und β-Naphtylamin. Diese Condensationsproducte sind rein weiss gefärbt; tritt jedoch eine chromophore Gruppe, eine Nitrogruppe, in das Molekül, so erfolgt ein Farbenumschlag; die Körper sind gelb oder roth gefärbt.

Di-Benzalacetophenonamin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad >NH \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \end{array}$$

g Benzalacetophenon wurden in 5 g Alkohol gelöst, mit 100 g in der Kälte gesättigtem alkoholischem Ammoniak versetzt und im geschlossenen Gefässe mehrere Tage sich selbst überlassen. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einem Brei feiner Nädelchen, die aus Alkohol, in welchem die Verbindung schwer löslich ist, in blendend weissen, zu Ro-

[1]) Diese Berichte 29, 240, 1488, 1891.
[2]) Diese Berichte 6, 1384.

setten vereinigten Nädelchen krystallisiren; dieselben schmelzen unter Gasentwickelung bei 163°. Die Verbindung löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure mit pfirsichrother Farbe; beim Destilliren wird sie in ihre Componenten gespalten.

0.1676 g Sbst.: 0.5108 g CO_2, 0.1014 g H_2O.
0.1968 g Sbst.: 0.5992 g CO_2, 0.119 g H_2O.
0.246 g Sbst.: 7.4 ccm N (711 mm, 14°).

$C_{30}H_{27}NO_2$. Ber. C 83.14, H 6.23, N 3.23.
Gef. » 83.11, 83.03, » 6.72, 6.71, » 3.31.

Acetyl-Di-Benzalacetophenonamin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad >N . CO . CH_3 \\ C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \end{array}.$$

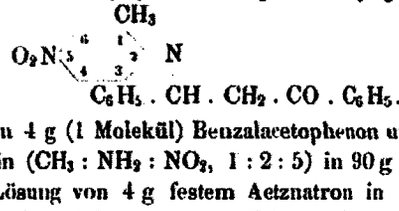
Di-Benzalacetophenonamin, nach der Liebermann'schen Methode acetylirt, scheidet auf Zusatz von Wasser ein braunes Oel ab, das nach langem Stehen in der Kälte erstarrt. Unter Zusatz von Thierkohle zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, resultirten weisse Nädelchen, vom Schmp. 149°.

0.226 g Sbst.: 0.6708 g CO_2, 0.1314 g H_2O.
0.2364 g Sbst.: 7 ccm N (717 mm, 14.5°).

$C_{32}H_{29}NO_3$. Ber. C 80.84, H 6.10, N 2.94.
Gef. » 80.94, » 6.46, » 3.27.

Das Acetylderivat löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Aether ausgenommen, leicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit röthlichgelber Farbe aufgenommen.

Di-Benzalacetophenon-Nitrotoluidin,



Werden 4 g (1 Molekül) Benzalacetophenon und 2.9 g (1 Molekül) Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2$, 1 : 2 : 5) in 90 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g festem Aetznatron in wenig Wasser versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag ab. Derselbe wird mit Wasser versetzt, abgesaugt und mit siedendem Alkohol ausgezogen, um unangegriffenes Amin zu entfernen. Der ungelöst gebliebene Rückstand, aus Eisessig umkrystallisirt, liefert kleine, schwefelgelbe Nädelchen vom Schmp. 203°.

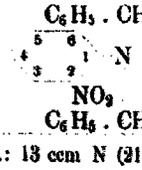
0.2311 g Sbst.: 0.6622 g CO_2, 0.1321 g H_2O.
0.1792 g Sbst.: 8.4 ccm N (16.3°, 719.9 mm).

$C_{37}H_{32}N_2O_4$. Ber. C 78.16, H 5.63, N 4.92.
Gef. » 78.14, » 6.35, » 5.19.

Der Körper ist in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig in reicher Menge, dagegen in Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer löslich; in Aether und Ligroïn ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt denselben mit orangegelber Farbe auf.

Ganz unter denselben Bedingungen wurde die Condensation mit den drei Nitranilinen und dem α-Naphtylamin ausgeführt. Es ist ein Zusatz concentrirten Alkalis nöthig, weil ohne dasselbe keine Additionsproducte erhalten wurden.

Di-Benzalacetophenon-*o*-nitranilin.



0.258 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 716,5 mm).
0.151 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 714 mm).
0.2074 g Sbst.: 0.5937 g CO_2, 0.1132 g H_2O.

$C_{36}H_{30}O_4N_2$. Ber. N 5.05, C 77.97, H 5.41.
Gef. » 5.42, 5.21, » 78.07, » 6.06.

Der Körper löst sich leicht in kochendem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Methylalkohol und Aether. Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird er mit licht orangegelber Farbe aufgenommen. Er krystallisirt aus Eisessig in wohl ausgebildeten Nädelchen von hellrother Farbe, die bei 243° schmelzen.

Di-Benzalacetophenon-*m*-nitranilin.

0.2218 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 720 mm).
0.1948 g Sbst.: 0.5562 g CO_2, 0.1084 g H_2O.
0.1902 g Sbst.: 0.5402 g CO_2, 0.1008 g H_2O.

$C_{36}H_{30}O_4N_2$. Ber. C 77.97, H 5.41, N 5.05.
Gef. » 77.87, 77.45, » 6.18, 5.88, » 5.00.

Die Verbindung ist ein schön gelb gefärbtes Pulver, das constant bei 238—240° unter starker Gasentwickelung schmilzt; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist der Körper schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Di-Benzalacetophenon-*p*-nitranilin.

0.1930 g Sbst.: 8.9 ccm N (19°, 719 mm).
0.2072 g Sbst.: 0.5914 g CO_2, 0.11 g H_2O.

$C_{36}H_{30}N_2O_4$. Ber. C 77.97, H 5.41, N 5.05.
Gef. » 77.84, » 5.89, » 5.03.

Aus verdünntem Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, stellt das Additionsproduct schwach gelb gefärbte, kleine Nä-

delchen dar, die bei 251—252° schmelzen. Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangegelb, in den organischen Solventien mehr oder weniger leicht löslich.

Di-Benzalacetophenon-α-Naphtylamin,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \\ | \\ N.C_{10}H_7 \\ | \\ C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \end{array}$$

2.7 g (1 Mol.) α-Naphtylamin und 4 g (1 Mol.) Benzalacetophenon wurden in 40 g Alkohol gelöst und mit 4 g festen Natronhydrat in wenig Wasser versetzt. Man lässt die Lösung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt dieselbe 2 Stunden auf 30° und versetzt mit viel Wasser. Der abgepresste Niederschlag wird wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, um unverändertes α-Naphtylamin zu entfernen. Der Rückstand, in heissem Eisessig gelöst, scheidet grünliche, wohl ausgebildete Prismen ab, die bei 180° schmelzen.

0.2046 g Sbst.: 0.6414 g CO_2, 0.1186 g H_2O.
0.2096 g Sbst.: 0.6630 g CO_2, 0.1156 g H_2O.
0.2431 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 714 mm).
0.3982 g Sbst.: 9.4 ccm N (17°, 722.5 mm).

$C_{40}H_{33}NO_2$.	Ber.	C 85.86,	H 5.90,	N 2.50.
	Gef.	» 85.51, 86.26,	» 6.44, 6.12,	» 2.62, 2.60.

Der Körper ist in Chloroform und Benzol löslich, in Aether und Aethylalkohol wenig, in Ligroïn und Methylalkohol unlöslich; von concentrirter Schwefelsäure wird derselbe mit orangegelber Farbe aufgenommen.

Alle Versuche, eine Vereinigung von 1 Mol. Benzalacetophenon mit 1 Mol. der genannten Amine herbeizuführen, schlugen fehl.

Benzalacetophenonanilin,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5 \\ | \\ H.N.C_6H_5 \end{array}$$

Lässt man molekulare Mengen Anilin und Benzalacetophenon in der 20-fachen Menge Alkohol gelöst, stehen, so scheidet sich ein Niederschlag ab, der, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, weisse, zu Rosetten vereinigte Nädelchen bildet, die bei 175° schmelzen. Genau denselben Körper erhält man, wenn der alkoholischen Lösung der Componenten etwas Natronlauge zugefügt wird; die Abscheidung erfolgt dann in wenigen Stunden. Auf gleiche Weise wurde mit Benzalacetophenon das *p*-Toluidin condensirt; das *o*-Toluidin hingegen will nicht reagiren.

0.2208 g Sbst.: 0.6797 g CO_2, 0.1244 g H_2O.
0.1995 g Sbst.: 0.6092 g CO_2, 0.1228 g H_2O.
0.2650 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 712 mm).
0.2264 g Sbst.: 10.6 ccm N (19.5°, 713 mm).

$C_{21}H_{19}NO$. Ber. C 83.72, H 6.31, N 4.65.
Gef. » 83.95, 83.28, » 6.26, 6.83, » 4.87, 5.05.

In der Wärme wird das Product von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, ausgenommen von Ligroïn, Aether und Holzgeist. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das gesättigte Keton mit grünlicher Farbe; wird das Benzalacetophenonanilin destillirt, so spaltet sich die Verbindung in ihre Componenten. Auch bei dem Versuche, den Körper zu acetyliren, trat, selbst bei kurzem Erwärmen, totale Zersetzung ein.

Benzalacetophenon-*p*-Toluidin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Aus Alkohol weisse, seidenglänzende Nädelchen; Schmp. 172°.

0.2030 g Sbst.: 0.6248 g CO_2, 0.1314 g H_2O.
0.2994 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.5°, 713 mm).

$C_{22}H_{21}NO$. Ber. C 83.80, H 6.66, N 4.44.
Gef. » 83.94, » 7.19, » 4.81.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grünlich-gelber Farbe.

Benzalacetophenon-β-Naphtylamin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad NH . C_{10}H_7 \end{array}$$

10 g Benzalacetophenon und 6.7 g β-Naphtylamin wurden in 60 g Alkohol gelöst. Auf Zusatz concentrirter Natronhydratlösung schied sich sofort ein weisser Körper ab, den man einige Stunden stehen liess. Der abgepresste, mit heissem Alkohol ausgezogene Rückstand wurde aus viel kochendem Benzol umkrystallisirt, und es resultirten kleine, glatt bei 200° schmelzende Nädelchen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Versuche, die Acetylverbindung darzustellen, schlugen sowohl bei dieser Verbindung als auch bei dem Benzalacetophenon-*p*-Toluidin fehl: die Körper scheinen sich zu zersetzen, denn es wurde stets ein nicht erstarrendes Oel erhalten. Auch die Bemühungen, 2 Mol. des Ketons mit 1 Mol. des Amins zu condensiren, waren trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen vergeblich.

0.1956 g Sbst.: 0.6146 g CO_2, 0.11 g H_2O.
0.2680 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 708 mm).

$C_{25}H_{21}NO$. Ber. C 85.47, H 5.98, N 3.98.
Gef. » 85.69, » 6.24, » 3.89.

Hrn. Professor v. Kostanecki sind wir für die freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Bern, Universitätslaboratorium.

66. C. Ris und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzyldisulfosäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

In Bezug auf die kürzlich erschienene Mittheilung von Arthur G. Green und André R. Wahl[1]) über die Oxydation von *p*-Nitrotoluolsulfosäure möchten wir zur Orientirung bemerken, dass das englische Patent[2]) dieser Autoren erst nach unserer ersten Mittheilung[3]), nämlich im December 1897, publicirt worden ist.

Im Folgenden haben wir einige Ergänzungen und Berichtigungen über den Gegenstand nachzutragen. Was zunächst die freie Dinitrodibenzyldisulfosäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nicht durch Behandlung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhalten. Heisse starke Salzsäure verwandelt das neutrale Salz nur in das saure; mit letzterem scheinen Green und Wahl die Stickstoff- und Schwefel-Bestimmung ausgeführt zu haben in der Meinung, die freie Säure liege vor.

$C_{14}H_{10}N_2O_{10}Na$. Ber. Na 5.06. Gef. Na 4.62.

Die freie Dinitrodibenzyldisulfosäure ist leicht zu gewinnen durch Zersetzung des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung. Sie bildet eine blättrig krystallinische Substanz, die in Wasser sehr leicht löslich, dagegen nicht zerfliesslich ist.

Wir können die Beobachtung von Green und Wahl bestätigen, dass das reine *p*-dinitrodibenzyldisulfosaure Natrium die Rothfärbung mit Alkalilauge und Phenylhydrazin nicht zeigt; unser mehrfach umkrystallisirtes Analysenmaterial zeigte die Reaction in der That nicht mehr. Zu bemerken wäre noch, dass die Färbung, wenn die Reaction

[1]) Diese Berichte 30, 3097. [2]) No. 5351 vom 27. Febr. 1897.
[3]) Diese Berichte 30, 2618.

in starker Lauge vorgenommen wird, eine intensiv blaue ist, die beim Verdünnen in Roth übergeht[1]).

Die Wahrnehmung, dass das dinitrodibenzyldisulfosaure Natrium aus salzsaurer Lösung nur als saures Salz zu erhalten ist, legte auch die Vermuthung nahe, dass dasselbe bei der von Green und Wahl als Dinitrostilbendisulfosäure bezeichneten Verbindung der Fall sei, und die weiter unten anzuführende Analyse bestätigte dies. So haben Green und Wahl auch hier statt der freien Säure das saure Natriumsalz in Händen gehabt. Eine gleichzeitig ausgeführte Verbrennung des neutralen Natriumsalzes des Körpers gab uns ein Resultat, das sich mit der angeführten Constitution nicht vereinen lässt, sondern dafür spricht, dass der Körper ein Sauerstoffatom weniger enthält.

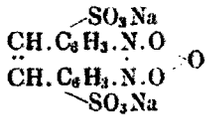
Natriumbestimmung im sauren Salz:

$C_{14}H_9N_2O_{10}S_2Na$. Ber. Na 5.27.
$C_{14}H_9N_2O_9S_2Na$. » 5.04. Gef. 5.16.

Analyse des neutralen Natriumsalzes:

$C_{14}H_8N_2O_{10}S_2Na_2$.	Ber.	C 35.44,	H 1.69,	Na 9.70.
$C_{14}H_8N_2O_9S_2Na_2$.	»	» 36.68,	1.74,	» 10.04.
	Gef.	» 36.70, 36.83.	» 1.76, 1.78,	» 9.67.

Auf Grund des in diesem Falle hauptsächlich maassgebenden Kohlenstoffgehaltes besitzt der Körper die empirische Zusammensetzung einer Nitrosonitroverbindung; ob aber die Constitution wirklich eine derartige ist, oder ob eine andere Anordnung der Stickstoffgruppe, z. B. im Sinne der folgenden Formel



anzunehmen ist, müssen wir dahingestellt sein lassen.

Thatsächlich entsteht durch Einwirkung von Lauge auf Dinitrodibenzyldisulfosäure bei 50° unter anderen Producten ein Körper, der in intensiver Weise die charakteristische Rothfärbung mit Lauge und Reductionsmitteln (z. B. Phenylhydrazin) zeigt: doch gelang es nicht, aus dem Reactionsgemenge eine analysenreine Substanz zu gewinnen.

Basel, Laboratorium der Fabrik von J. R. Geigy & Co.

---

[1]) Diese Blaufärbung ist identisch mit der loc. cit. S. 2620 bereits angeführten Reaction.

67. Ernst Erdmann: Ueber einige Ester und einen krystallisirten Pseudoester des Rhodinols.

[Aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a. S.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Als Rhodinol bezeichne ich den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher im Rosenöl zuerst in Th. Poleck's Laboratorium von Eckart[1]) aufgefunden und in neuerer Zeit durch einige von meinem Bruder[2]) dargestellte Derivate scharf charakterisirt worden ist, insonderheit durch das für die Identificirung dieses Alkohols vorzüglich geeignete Rhodinoldiphenylurethan vom Schmp. 82°.

Wie wenig förderlich für wissenschaftliche Erkenntniss mir die Controverse um einen Namen auch erscheint, zweifellos hat doch die Bezeichnung »Rhodinol« für den Hauptbestandtheil des Rosenöles nach der neuerlichen Erklärung Poleck's[3]) und der ausführlichen Darlegung meines Bruders[4]) am meisten Anspruch auf die allgemeine Anerkennung der Wissenschaft, selbst gegen den Einspruch der durch Bertram und Gildemeister[5]) vertretenen Industrie.

Die Ester, welche Rhodinol mit den Säuren der Fettreihe bildet, sind, soweit bekannt, flüssig. Ich habe eine Anzahl solcher Ester dargestellt.

Ausser dem bereits beschriebenen Rhodinolacetat[6]) erhielt ich das Butyrat vom Siedepunkt 142—143° bei 13 mm, das Isobutyrat vom Siedepunkt 135—137° bei 13 mm, das Isovalerianat vom Siedepunkt 135—138° bei 7 mm und als Ester einer höheren Fettsäure das Palmitat vom Siedepunkt ca. 260° bei 12 mm. Zur Darstellung dieser Ester diente mir die von meinem Bruder[7]) beschriebene empfehlenswerthe Methode, nach der man das betreffende Säurechlorid auf Rhodinol bei Gegenwart von wasserfreiem Pyridin einwirken lässt. Der Mechanismus dieser Reaction verläuft so, dass sich bei dem Eintröpfeln des Säurechlorids in die abgekühlte Mischung von Rhodinol und Pyridin ein Additionsproduct von Säurechlorid und Pyridin[8]) bildet. Dieses scheidet sich als krystallinische, weisse, bei höherer Temperatur sich röthende Masse aus, sodass die Flüssigkeit

[1]) Arch. Pharm. 229, 355.

[2]) H. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 56, 8.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 56 (1897), 515; diese Berichte 31, 29.

[4]) Journ. für prakt. Chem. 53 (1896), 42; 56, 44.

[5]) Journ. für prakt. Chem. 53, 235; 56, 506.

[6]) Monnet & Barbier, Compt. rend. 117, 1092; Fr. Heusler. Die Terpene, Braunschweig 1896.

[7]) Journ. für prakt. Chem. 56, 14.

[8]) Vgl. M. Dennstedt & Zimmermann, diese Berichte 19, 75.

meist breiartig erstarrt. Beim Erwärmen findet dann die Umsetzung mit dem Rhodinol in Ester und salzsaures Pyridin statt. Hierzu genügt bei den Chloriden der niederen Fettsäuren 1—2-stündiges Erwärmen im kochenden Wasserbade, während die Bildung des Palmitates zur Vervollständigung der Reaction eine etwas höhere Temperatur erfordert.

Die Esterificirung nach dieser Methode verläuft sehr vollständig; das Product muss aber sorgfältig gewaschen und fractionirt werden, damit es nicht Spuren von Chlor enthält, welche das gegen Chlor so empfindliche Rhodinol[1]) auch bei dieser Reaction leicht aufnimmt.

Als Beispiel diene die Darstellung des Isovalerianates und des Palmitates.

24 g Isovalerylchlorid wurden in eine mit Eis abgekühlte Mischung aus 22.5 g Rhodinol und 18 g getrocknetem Pyridin eingetropft. Eine weisse, theilweise röthlich gefärbte Krystallmasse schied sich aus. In einem mit Stopfen und Glasrohr versehenen Kölbchen wurde 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, dann wurde Wasser zu der Schmelze gegeben und das Oel mit etwas Aether extrahirt; die ätherische Lösung wurde nach einander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel im Vacuum fractionirt. Nach wenigen Tropfen Vorlauf blieb das Thermometer constant; bei 7 mm Druck und 137—138° ging der Valeriansäurerhodinolester über, welcher durch nochmalige Fractionirung völlig rein erhalten wird. —

Behufs Darstellung des Palmitates wurden zu 2 Gewichtstheilen Pyridin und 3 Gewichtstheilen Rhodinol allmählich 5 Gewichtstheile Palmitylchlorid gegeben und diese Mischung $1^1/_4$ Stunde lang im Oelbade auf 130—140° erhitzt. Der geringe Ueberschuss von Rhodinol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, aus dem Destillationsrückstand das Oel mit Aether extrahirt und in gleicher Weise wie oben gereinigt. Der Palmitinsäureester des Rhodinols ist ein dickflüssiges, helles, fast geruchloses Oel, welches im Vacuum (12 mm) erst bei ca. 260° überdestillirt, sich aber trotz der hohen Temperatur dabei nicht zersetzt, wie folgende Analyse zeigt:

0.3509 g Sbst.: 1.0202 CO_2, 0.3777 H_2O.

$C_{26}H_{48}O_2$. Ber. C 79.53, H 12.32.

Gef. » 79.34, » 12.04.

Die genannten Rhodinolester haben kein erhebliches Interesse, da sie flüssig sind und auch bei directer Abkühlung nicht erstarren; die wohlriechenden Eigenschaften dieser Ester schwinden mehr und mehr mit steigendem Molekulargewichte der Säuren. Beim Erwärmen mit Pyridin und Diphenylharnstoffchlorid geben sie keine krystallisirte

[1]) Vgl. Journ. für prakt. Chem. 56, 4: 56, 36.

Verbindung; zur Bildung des Rhodinoldiphenylurethans ist freies Rhodinol erforderlich. — Auch der schon beschriebene[1]) Benzoësäureester, der sich nach gleicher Methode leicht darstellen lässt, ist flüssig.

Indessen giebt es eine Säure der aromatischen Reihe, welche mit Rhodinol einen festen Ester von grosser Krystallisationsfähigkeit liefert; durch diese Eigenschaft, sowie durch die Leichtigkeit, mit welcher der Ester sich bildet und auch wieder in seine Componenten spalten lässt, kann er für die Chemie des Rhodinols ein weit grösseres Interesse beanspruchen. Es ist dies der Rhodinolester der Opiansäure.

Darstellung des Opiansäurerhodinolesters.

Erhitzt man 20 g Opiansäure[2]) mit dem gleichen Gewichte Rhodinol im Oelbade unter Umrühren mit einem Thermometer über 100°, so verflüssigt sich der Inhalt. Bei 120° ist eine klare Schmelze entstanden, welche bei 130° Gasblasen zu entwickeln anfängt; erhält man die Temperatur auf 130—135°, so wird die Reaction bald lebhaft, man erkennt an gelegentlichem Spratzen, dass sich Wasser abspaltet. Nach 20 Minuten ist die Hauptreaction vorüber; man erhitzt unter beständigem Rühren noch 10 Minuten lang und nimmt die Schmelze dann heraus, da bei längerem Erhitzen Nebenreactionen eintreten. Der entstandene, dicke, helle Syrup wird nach dem Erkalten in 100 ccm 5-procentige Sodalösung eingetragen. Nach einigem Rühren erstarrt die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei.

Diese Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Thon getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man dann noch aus Alkohol um.

Die neue Substanz ist in Benzol und Aether sehr leicht löslich, ebenso löst sie sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge heissen Alkohols; in kaltem Alkohol ist sie indessen nur mässig löslich, sodass auch eine 6-procentige alkoholische Lösung beim Erkalten noch krystallisirt. Am schwersten löst sie sich in kaltem Ligroïn; dieses Lösungsmittel ist zum Umkrystallisiren sehr geeignet. Aus der achtfachen Menge heissen Ligroïns erhält man den Körper in centrisch angeordneten weissen Krystallen von Silberglanz, die unter dem Mikroskop als Prismen von rechteckigem Querschnitt erscheinen, während aus Alkohol lange, feine und spitz zulaufende Nadeln in Büscheln anschiessen, etwas verschieden von den breiteren und oblongen Krystallen aus Ligroïn.

---

[1]) H. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 50, 14.

[2]) Ich benutzte die käufliche Opiansäure, sowohl solche, welche aus Narcotin hergestellt war, als auch die billigere aus Hydrastin gewonnene.

Der Schmelzpunkt liegt bei 48.5°.

Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{26}O_5$.

0.2067 g Sbst.: 0.5259 CO_2, 0.1424 H_2O.

Ber. C 69.34, H 7.56.

Gef. » 69.30, » 7.71.

Dass wirklich ein Opiansäureester des Rhodinols vorliegt, ergab die Verseifung. 7.5 g der Krystalle wurden in der 4-fachen Menge lauwarmen Alkohols gelöst und eine Lösung von 4 g Aetzkali in 4 ccm Wasser hinzugefügt. Unter spontaner Erwärmung findet augenblicklich Verseifung statt.

Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein leichtes Oel ab, welches mit Hilfe von Aether isolirt wurde.

Sein Siedepunkt war der des reinen Rhodinols, nämlich 110.5—111° bei 10 mm Druck[1]). Identificirt wurde es noch durch Darstellung des Rhodinoldiphenylurethans[2]), welches in guter Ausbeute und sofort in reinem Zustande erhalten wurde (Schmp. 82°). Das andere Spaltungsproduct des Opiansäureesters wurde durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhalten: 3.77 g Opiansäure vom Schmp. 146° wurden zurückgewonnen. Der Opiansäurerhodinolester war also glatt in seine Componenten zerfallen.

Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist der neue Körper ein Pseudoester. Die Untersuchungen von Wegscheider[3]), dem wir die nähere Kenntniss dieser interessanten Körpergruppe verdanken, machen es sehr wahrscheinlich, dass dem Rhodinolester die Formel

$$(CH_3O)_2C_6H_2\begin{cases} CH-\!-\!-O\,.\,C_{10}H_{17} \\ \quad\quad O \\ CO \end{cases}$$

zukommt. Es stimmt hiermit die Beobachtung überein, dass der Ester bereits beim Kochen mit Wasser gespalten wird, wenn auch seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser grösser ist als die des Opiansäuremethyl- und Opiansäureäthyl-ψ-esters[4]).

1 g reiner Opiansäurerhodinolester wurde mit 30 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach einer Stunde war die Reaction des Wassers stark sauer gegen Lakmus, ein intensiver Geruch nach Rhodinol machte sich bemerkbar. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung behandelt; während sich aus der alkalischen Lösung etwas Opiansäure ausfällen liess, wurden 0.7 g des unveränderten ψ-Esters als harte Krystallmasse zurückgewonnen. Aus diesem Versuche folgt,

[1]) Durch ein Versehen in der Druckerei steht im Journ. f. prakt. Chem. 56, S. 3 »bei 16 mm Druck« anstatt »bei 10 mm Druck«, was ich hiermit berichtige.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 56, 8.

[3]) Monatsh. für Chem. 13, 252, 702.

[4]) Liebermann und Kleemann, diese Berichte 20, 881: Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 261.

dass der Rhodinol-ψ-ester der Opiansäure sich zwar beim Kochen mit Wasser in seine Componenten zersetzt, dass diese Zersetzung aber nur langsam stattfindet. Eine Reinigung des ψ-Esters von beigemengtem Rhodinol, von Kohlenwasserstoffen und anderen flüchtigen Verbindungen kann daher durch Abtreiben mit Wasserdampf ohne sehr bedeutende Einbusse erfolgen. — Erhitzt man den Rhodinol-ψ-ester stundenlang für sich, ohne Anwesenheit von Wasser, so findet schon bei 90° eine sehr allmähliche Abnahme des Gewichtes statt; die Krystalle gehen dabei in ein nicht mehr erstarrendes Oel über. Infolgedessen wird die Ausbeute an dem krystallisirten Ester verringert, wenn man die Schmelze von Opiansäure und Rhodinol zu lange erhitzt.

Der beschriebene Opiansäurerhodinol-ψ-ester wird sich weniger zur Abscheidung kleiner Mengen Rhodinol aus ätherischen Oelen eignen, — dafür ist das Rhodinoldiphenylurethan geeigneter; er bietet aber ein bequemes und einfaches Mittel dar, um reines Rhodinol für wissenschaftliche Zwecke darzustellen.

Ich bemerke noch, dass Linalool mit Opiansäure ebenfalls einen Ester bildet; derselbe konnte indessen nicht in fester Form erhalten werden.

68. L. Tchúgaeff: Untersuchungen über optische Activität.

(Aus dem chemischen Laboratorium des bacteriologischen Instituts zu Moskau.)

[Erste Mittheilung [1].]

(Eingegangen am 18. Februar.)

I.

Bekanntlich hat zuerst Ph. Guye die Aufmerksamkeit der Chemiker auf quantitative Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung der betreffenden asymmetrischen Moleküle gelenkt. Dieser Forscher äusserte die Vermuthung, dass das Drehungsvermögen jeder activen Substanz, welches, wie es selbstverständlich erscheint, ihrem Asymmetriegrade proportional sein soll, nur durch die Masse der Radicale, welche mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome verbunden sind, bedingt sei.

Diese Vermuthung suchte er zu rechtfertigen, indem er den Asymmetriegrad des Moleküls durch eine besondere Massenfunction, das sogen. Asymmetrieproduct, ausdrückte und die parallel verlaufende Veränderung der berechneten Werthe dieser Function und der beob-

[1] Zuerst in der Sitzung der Chem. Abth. der Moskauer Naturforscher-Gesellschaft im Februar 1897 mitgetheilt, später ausführlicher im October 1897.

achteten Drehungsvermögen verfolgte. Aus den meisten zur Zeit bekannten Thatsachen, welche Guye zur Stütze seiner Betrachtungen zusammenstellte[1]), sowie aus einigen späteren Beobachtungen, schien sich allerdings eine ziemlich vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung zu ergeben. Guye konnte sogar der zuerst von Frankland und Mac Gregor[2]) beobachteten Erscheinung, nämlich dem Auftreten eines Maximums und dem nachträglichen Sinken des Drehungsvermögens in homologen Reihen, durch seine Theorie eine plausible Erklärung geben. Durch analoge Betrachtungen konnte er noch früher den Wechsel des Drehungsvorzeichens in der Weinsäurereihe bei dem Uebergang von den bisubstituirten zu den tetrasubstituirten Estern verständlich machen.

Eingehendere Untersuchungen von Frankland und Mac Gregor, Purdie und Walker, Walden, Binz, Goldschmidt u. A.[3]) haben jedoch bewiesen, dass ein übereinstimmender Verlauf der beiden Functionen (des Drehungsvermögens und des Asymmetrieproducts) im Allgemeinen nur ausnahmsweise vorkommt.

Besonders haben die zahlreichen Beobachtungen Walden's gezeigt, dass der Ersatz einer leichteren Gruppe durch eine verhältnissmässig schwerere (und umgekehrt) oft keine Veränderung des Drehungsvermögens verursacht, und andererseits der Austausch zweier verschiedener Gruppen mit annähernd gleichen Molekulargewichten das Drehungsvermögen der betreffenden activen Substanz ganz bedeutend beeinflussen kann.

Namentlich wurde von mehreren Forschern der starke Einfluss, welchen die Metamerie, die Isomerie und sogar die Stereoisomerie auf das Drehungsvermögen ausüben, hervorgehoben.

Auf Grund aller dieser Thatsachen dürfte jetzt Guye's Theorie in ihrer ursprünglichen Form kaum mehr vertheidigt werden, und ihr Begründer selbst giebt neuerdings zu, seine Theorie sei nur für streng homologe Reihen als gültig zu betrachten.

Der fundamentale Begriff des Asymmetrieproducts, der uns von vornherein in den verwickelten Verhältnissen zwischen der Zusammen-

[1]) Guye, Arch. Sc. Phys. et Nat. [3] t. 26, 1891. Zusammenstellung im Bull. Soc. Ch. [3] 15.

[2]) Frankland und Mac Gregor, Journ. chem. Soc. 1893, S. 511, 1410, 1410, 1419; ibid. 1894, S. 750.

[3]) Frankland und Mac Gregor, loc. cit.; Purdie und Walker, Journ. chem. Soc. 1895, S. 957; Walden, Zeitschr. physikal. Chemie 15, S. 638; ibid. 17, S. 245 u. 705; Binz, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1893. Goldschmidt und Freundt, Zeitschr. phys. Chem. 14, S. 394; Frankland und Wharton, Journ. chem. Soc. 1896, S. 1309; Ph. Guye und Guerghorine, Compt. rend. 1897. Freundler, Thèse, Paris 1894.

setzung des Moleküls und dessen Drehungsvermögen als leitender Faden dienen sollte, hat sich somit für diesen Zweck nicht bewährt, und sind wir von Neuem der empirischen Forschung überlassen, auf die noch gleichzeitig mit Guye's erster Publication Crum Brown aufmerksam machte[1]).

In der Hoffnung für die Aufklärung des Gegenstandes auf diesem rein experimentellen Wege etwas beitragen zu können, habe ich die vorliegende Untersuchung unternommen. Bevor ich aber zu dem experimentellen Theile übergehe, sei es mir noch gestattet, über die zweckmässige Wahl zwischen den zwei gebräuchlichen Rotationsconstanten Einiges zu bemerken.

Selbstverständlich können wir aus unseren Versuchen nur in dem Falle gesetzmässige Folgerungen zu erreichen hoffen, wenn die Resultate der Beobachtung in streng vergleichbarer Form zur Vergleichung kommen. Es scheint mir aber, dass man in der ganzen Frage für die richtige Wahl der zu gebrauchenden Constante leider viel zu wenig Sorge getragen hat. Bekanntlich bedient man sich gewöhnlich des sogenannten specifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$, welches einen Rotationswinkel für ceteris paribus gleiche Massen activer Substanzen (und gewöhnlich für gelbes Natriumlicht) darstellt, was unmittelbar aus der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ erhellt.

Die Molekularrotation giebt uns dagegen die Drehungswinkel an, welche den Molekulargewichten der entsprechenden activen Verbindungen proportional sind, und hat demnach eine wesentlich andere Bedeutung. $[M]_D = M \cdot [\alpha]_D$.

Nun versteht es sich von selbst, dass mit dem specifischen Drehungsvermögen weder im Sinne der Molekulartheorie, noch vom Standpunkte der stereochemischen Hypothese irgend welche bestimmte Vorstellung zu verknüpfen ist.

Dagegen erscheint es nicht minder klar, dass die Molekularrotation uns die Mittel bietet, um zwei active Moleküle resp. zwei asymmetrische Complexe zu vergleichen.

Wenn man noch dazu bedenkt, dass sämmtliche Gesetzmässigkeiten, welche wir in neuester Zeit der physikalisch-chemischen Forschung verdanken, auf Grund der Molekulartheorie erworben sind, so haben wir überhaupt keinen Grund, in der Frage über die optische Activität eine Ausnahme zu machen und irgend eine andere Constante, als die Molekularrotation zu benutzen. Auffallenderweise bedient man sich aber dieser Constante nur verhältnissmässig selten.

[1]) Crum Brown, Proc. Royal Soc. Edinburgh 1890, S. 181.

Indessen hoffe ich in den folgenden Thatsachen für ihre Zweckmässigkeit Einiges beitragen zu können[1]).

II.

In meinen eigenen Untersuchungen stellte ich mir zuerst die Aufgabe, die Veränderungen, welche im Drehungsvermögen einer optisch activen Verbindung durch den Eintritt verschiedener inactiver Substituenten an verschiedenen Theilen ihres Moleküls verursacht werden, zu ermitteln.

Dadurch hoffte ich der Entscheidung der Frage näher zu kommen, ob das »optische Aequivalent« einer inactiven Gruppe durch ihre Masse, oder durch ihre Zusammensetzung resp. ihren chemischen Charakter, oder endlich durch ihre Constitution und Configuration bedingt sei, bezw. in welchem Grade jeder von den genannten Factoren das Drehungsvermögen der resultirenden Substanz beeinflusst.

Von allen verhältnissmässig leicht zugänglichen, optisch activen Substanzen schien mir namentlich das Menthol, wegen seiner Einheitlichkeit, Stabilität und seines grossen Drehungsvermögens für meine Versuche am geeignetsten.

Da mich in erster Linie der Einfluss der Isomerie der Substituenten interessirte, musste ich mit der Darstellung einer Reihe homologer Mentholderivate anfangen. Von diesen sind die Säureester am leichtesten in ganz reinem Zustande zu erhalten.

In der nachstehenden Tabelle I sind die physikalischen Constanten der grösstentheils von mir zuerst dargestellten Mentholester zusammengestellt.

Sämmtliche Säuren gehören zu der normalen Reihe und wurden unmittelbar vor dem Gebrauche sorgfältig fractionirt. Die Darstellung der Ester geschah in der Regel durch die Einwirkung der entsprechenden Säurechloride (in kleinem Ueberschuss gegenüber der theoretischen Menge) auf das Menthol. Das Gemisch wurde bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung auf dem Wasserbade digerirt, mit schwacher Natronlauge gewaschen, in Aether aufgenommen und mit geglühtem K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abtreiben des Aethers wurde das Product in vacuo destillirt, wobei der Ester gewöhnlich sofort fast rein überging und innerhalb 1—2° siedete. Er wurde dennoch mehrmals bei etwa 15 mm aus einem Luftbade fractionirt, und nur die reinste (innerhalb weniger Zehntel Grade siedende) Portion wurde für die optische Untersuchung benutzt. Die Ester der

[1]) Die von Guye vorgeschlagene »Molekulardeviation« $\delta = a\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ theilt allerdings die Vorzüge der Molekularrotation, hat aber selbst von Seiten Guye's nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden; vgl. Compt. rend. 116, S. 1454.

Essigsäure und der Propionsäure wurden zum Vergleich auch aus den entsprechenden Anhydriden durch mehrstündiges Erwärmen derselben mit Menthol bei etwa 130° dargestellt. Die Constanten erwiesen sich in beiden Fällen als fast genau dieselben. So z. B. erhielt ich für das Propionsäure-Menthyl aus Propionsäurechlorid: $d^{20}_{4} = 0.9182$, $[\alpha]_D = -75.66°$, $[M]_D = -159.9$ und für denselben Ester aus Propionsäureanhydrid: $d^{20}_{4} = 0.9185$, $[\alpha]_D = -75.47°$, $[M]_D = -160.4$. Somit ist die Darstellungsmethode für die Beschaffenheit der Ester ohne Belang.

Was das ameisensaure Menthyl anbetrifft, so wurde dasselbe durch Kochen von Menthol mit überschüssiger krystallisirbarer Ameisensäure, event. unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, erhalten.

Zur Ausführung der optischen Messungen bediente ich mich eines Halbschattenapparates nach Laurent mit dreitheiligem Gesichtsfelde, welcher die Ablesung von 1' gestattete und dessen Ablesungsfehler gewöhnlich nicht 2" überschreitet. Sämmtliche Ester waren flüssig und gelangten in einer 100 mm langen Röhre zur Untersuchung. Alle Messungen sind bei 20—20.5° ausgeführt worden; die Temperatur wurde durch Wassermantelkühlung constant erhalten.

Es sei noch bemerkt, dass für das Drehungsvermögen des Menthols selber ich mich der runden Zahlen: $[\alpha]_D = -50.0°$ und $[M]_D = 78.0$ bediente, welche nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial[1]) von der Wahrheit wohl nicht allzu weit entfernt sind[2]).

Tabelle I.

Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	d^{20}_{4}	Sdp./15 mm (i. D.)
Menthol	— 50.0°	— 78.0	—	—
Ameisensäurementhylester . .	— 79.52°	— 146.3	0.9359	98°
Essigsäureester	— 79.42°	— 157.3	0.9185	108°
Propionsäureester*)	— 75.51°	— 160.2	0.9184	118°
n-Buttersäureester	— 69.52°	— 156.9	0.9114	129°
n-Valeriansäureester*) . . .	— 65.55°	— 157.3	0.9074	141°
n-Capronsäureester	— 62.07°	— 157.7	0.9033	153°
n-Heptylsäureester	— 58.85°	— 157.7	0.9006	165°
n-Caprylsäureester	— 55.25°	— 155.8	0.8977	175°
Im Mittel (von d. Essigsäure- bis Caprylsäure-Ester)	—	— 157.8	—	—

*) Mittelwerthe aus zwei Beobachtungen an verschiedenen Präparaten.

[1]) Arth, Ann. chim. phys. [6] 7 (1886): E. Beckmann, Ann. d. Chem. 250 (1889); Journ. für prakt. Chem. N. F. 55 (1897).

[2]) Die spärlichen Angaben anderer Forscher über die Fettsäureester des Menthols konnte ich nicht benutzen. Kijner (Dissertation, Moskau 1895, russisch) erwähnt allerdings den Essigester, und die für denselben angegebenen

Die wichtigste Folgerung, welche sich aus den in der Tabelle I zusammengestellten Zahlen ergiebt, besteht darin, dass, während die Function $[\alpha]_D$ in dem Ameisensäureester ihren Maximalwerth erreicht, um dann allmählich und anscheinend ohne irgend welche Regelmässigkeit zu sinken, die Molekularrotation schon im Essigester ihren Grenzwerth erreicht und dann bis zum Caprylester sehr annähernd constant bleibt; im Durchschnitt beträgt sie 157.8.

Das Auftreten einer solchen Constante bildet eine ebenso auffallende wie unerwartete Erscheinung, indem sie in weiten Grenzen die Wirkung der Masse auf die Drehung ausschliesst und andererseits ein einfaches gesetzmässiges Verhältniss in einer homologen Reihe angiebt.

Nun fragt es sich jetzt natürlich, ob wir hier nur mit einem Zufalle oder mit einem etwa allgemein giltigen Gesetze zu thun haben. Bei der Uebersicht der einschlägigen Literatur konnte ich leider nur eine einzige vollständige und streng homologe Reihe finden, nämlich in der Arbeit von Guye und Chavanne[1]) über die Ester des optisch activen Amylalkohols. Die von den genannten Autoren angegebenen Werthe für $[\alpha]_D$ und die von mir berechneten für $[M]_D$ sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Die Ester des *l*-Amylalkohols.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$P \times 10^6$
l-Amylalkohol	— 4.5°	— 3.96	—
Ameisensäureester	— 2.01°	— 2.33	332
Essigsäureester	— 2.53°	— 3.29	374
Propionsäureester	— 2.77°	— 3.99	373
Buttersäureester	— 2.69°	— 4.25	351
Valeriansäureester	— 2.52°	— 4.33	321
Capronsäureester	— 2.40°	— 4.46	289
Heptylsäureester	— 2.21°	— 4.42	258
Caprylsäureester	— 2.10°	— 4.49	229
Nonylsäureester	— 1.95°	— 4.45	204
Laurinsäureester	— 1.56°	— 4.21	144
Palmitinsäureester	— 1.28°	— 4.17	93.5
Stearinsäureester	— 1.27°	— 4.49	76.7
Im Mittel	—	— 4.33	—

Constanten liegen den meinigen ziemlich nahe: $d^{22} = 0.9257$ und $[\alpha]_D = -79.26°$. Leider aber ist die Temperatur bei der Messung nicht ermittelt worden. Ausserdem erwähnt nur noch Oppenheim (Ann. d. Chem. 120) ein zwischen 230—240° siedendes und offenbar unreines Mentholbutyrat, welches nicht näher untersucht wurde.

[1]) Guye und Chavanne, Compt. rend. 119, 906 (1894).

Tabelle III.

Ester der opt. activen Valeriansäure.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Valeriansäure	+ 13.64°	13.9
Methylester	+ 16.83°	19.5
Aethylester	+ 13.44°	17.8
Propylester	+ 11.68°	16.8
n-Butylester	+ 10.60°	16.7
Gemischte Ester des act. Amylalkohols.		
Amylalkohol	— 4.5°	— 3.96
Methyläther	+ 0.39°	—
—	—	—
Isobutyläther	+ 0.96°	+ 1.380
Isoamyläther	+ 0.70°	+ 1.106
Cetyläther	+ 0.31°	+ 0.967
Derivate des *l*-Menthylamins.		
Formyl-amin	— 83.37°	— 152.27
Acetyl-amin	— 81.81°	— 160.84
Propionyl-amin	— 76.53°	— 161.15
n-Butyryl-amin	— 72.10°	— 161.90

Ester der Diacetylglycerinsäure.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Ester der Diacetylglycerinsäure.		
Methylester	— 12.04°	— 24.56
Aethylester	— 16.31°	— 35.56
n-Propylester	— 19.47°	— 45.17
iso-Butylester	— 20.48°	— 50.38
n-Heptylester	— 16.63°	— 47.89
n-Octylester	— 15.87°	— 47.92
Ester der Glycerinsäure.		
Methylester	— 4.80°	— 5.76
Aethylester	— 9.18°	— 12.30
n-Propylester	— 12.94°	— 19.15
n-Butylester	— 13.19°	— 21.37
n-Heptylester	— 11.30°	— 23.05
n-Octylester	— 10.29°	— 22.28
Ester der Weinsäure.		
Methylester	+ 2.1°	+ 3.8
Aethylester	+ 7.6°	+ 15.7
n-Propylester	+ 12.4°	+ 29.0
n-Butylester	+ 10.3°	+ 27.0

Anmerkung. Die gesperrt gedruckten Verbindungen entsprechen dem maximalen $[\alpha]_D$ jeder Reihe.

Man sieht, dass die Molekularrotation bereits im Propionsäureamylester ihren Grenzwerth erreicht, um dann bis zum Stearinester constant zu bleiben. Im Durchschnitt beträgt sie 4.33°. Unterdessen verändern sich die Werthe von $[\alpha]_D$ fast um das Zweifache. Die Uebereinstimmung der Werthe von $[M]_D$ erscheint ganz genügend, wenn man bedenkt, wie wenig sich die absoluten Werthe des specifischen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D$) von einander unterscheiden. Die homologe Reihe der Fettsäureester bietet somit einen schlagenden Beweis für die allgemeine Gültigkeit der eben ausgeführten Gesetzmässigkeit.

Besonders möchte ich hier noch hervorheben, dass die constante Molekularrotation sowohl bei geschlossener, als auch bei offener Kette der asymmetrischen Muttersubstanz auftritt. Bei der sorgfältigen Durchsicht aller anderen, in der Literatur vorkommenden, homologen Reihen, kam ich zur Ueberzeugung, dass keine einzige existirt, welche mit unserer Gesetzmässigkeit in offenem Widerspruch stände.

Freilich ist es nicht überall möglich, das Auftreten einer Constante mit aller Schärfe nachzuweisen. Jedoch haben wir in allen zweifelhaften Fällen mit viel zu unvollständigen Reihen zu thun, von welchen bisweilen nur die ersten, noch starke Aenderungen in der Molekularrotation aufweisenden Glieder dargestellt und untersucht wurden. In der Tabelle III sind die wichtigsten Beispiele zur Erläuterung des eben Gesagten zusammengestellt.

Die beste Uebereinstimmung zeigen die von Binz[1]) studirten Derivate des *l*-Menthylamins und die Ester der optisch activen Valeriansäure nach den Angaben von Guye und Chavanne[2]). Die Constante tritt auch in den Estern der Weinsäure (Pictet u. Freundler)[3]) und der Glycerinsäure (Frankland)[4]), wenn auch nicht in ebenso überzeugender Weise hervor. Dasselbe gilt für die gemischten Aether des optisch activen Amylalkohols (Guye und Chavanne)[5]).

Bei dem Vergleich der oben besprochenen Reihen mit den Estern des Menthols und des linksdrehenden Amylalkohols ist es leicht ersichtlich, dass die Molekularrotation je nach der Natur des optisch activen Radicals in sehr verschiedenen Punkten der homologen Reihen ihren Grenzwerth erreichen kann. So z. B. liegt ein solcher Punkt für die Ester des Amylalkohols und des Menthols im Anfang der Molekularrotationscurven; für die Ester der Weinsäure und der Glycerinsäure fällt er dagegen mit einem der letzten Glieder der entsprechenden Reihen zusammen. Es versteht sich von selbst, dass

[1]) Binz, loc. cit. S. 38.
[2]) Guye und Chavanne, Compt. rend. 116, 1454 (1893).
[3]) A. Pictet, Dissertation, Genève 1881; P. Freundler, loc. cit.
[4]) Percy Frankland, loc. cit.
[5]) Guye und Chavanne, Compt. rend. 120, 452 (1895).

es auch solche Reihen geben kann, von welchen wir überhaupt nur denjenigen Theil kennen gelernt haben, der nur Veränderungen in der Molekularrotation aufweist. Die Function $[M]_D$ wird in diesem Falle erst ausserhalb des bisher erforschten Gebietes constante Werthe geben.

Dergleichen Fälle sind namentlich von Freundler[1]) studirt worden, und auf seine Arbeiten sei deshalb für diesbezügliche Beispiele verwiesen. An dieser Stelle möchte ich nur noch besonders hervorheben, dass in dem Verlaufe der meisten homologen Reihen, in welchen die constante Molekularrotation nicht erwiesen werden kann, ein Wechsel des Drehungsvorzeichens auftritt.

Da einerseits nach allen vorliegenden Beobachtungen gerade in der Nähe des Umwandlungspunktes besonders starke Veränderungen des $[M]_D$ stattfinden, und andererseits nach dem Drehungswechsel rasches Steigen des specifischen Drehungsvermögens bis zu einem gewissen Maximalwerth erfolgt, so ist es leicht verständlich, dass in dergleichen Reihen auf weiter Strecke überhaupt keine Möglichkeit für eine etwaige Constanz der Molekularrotation existirt.

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass bei den Veränderungen der Molekularrotation in homologen Reihen diese Function von einem bestimmten Gliede jeder Reihe constant wird resp. bei weiterem Zuwachs der eintretenden Massen nur sehr kleine Schwankungen erleidet. Das Glied, mit welchem das Auftreten der Constante beginnt, hängt in erster Linie von der Beschaffenheit des ursprünglichen optisch-activen Complexes ab.

Dieser Satz kann natürlich auch folgendermaassen ausgesprochen werden: In jeder Reihe homologer Derivate irgend einer asymmetrischen Substanz tritt, wenigstens in gewissen Grenzen, eine umgekehrte Proportionalität zwischen den Werthen des specifischen Drehungsvermögens und den entsprechenden Molekulargewichten ein.

Dass bei weiterer Vergrösserung der Massen, welche in das optisch active Molekül eintreten, jenseits der bisher beobachteten Grenzen auch anderweitige Veränderungen in der Molekularrotation stattfinden können, ist natürlich keineswegs ausgeschlossen.

Ueberhaupt scheint mir die Constanz der Molekularrotation den Eindruck eines nur annähernd gültigen Gesetzes zu machen, dessen ideale, einfachste Form durch verschieden störende Einflüsse theilweise verändert und verdeckt wird.

Mit weiterer Prüfung des Gesetzes an anderen Reihen bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe in kurzer Zeit darüber Mittheilung machen zu können[2]).

---

[1]) P. Freundler, loc. cit.

[2]) Das bereits fast abgeschlossene Studium der homologen Borneolester liefert zu Gunsten des Gesetzes neue Beweise.

69. C. Graebe und F. Trümpy: Ueber Phtalonsäure (Phenäthylonsäure-methylsäure-1,2).

(Eingegangen am 28. Februar.)

Um die im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit über die Phenylglyoxyldicarbonsäure aus Acenaphten fortzusetzen, erschien es nothwendig, die bisher wenig untersuchte Phenylglyoxylcarbonsäure genauer zu studiren. Zincke und Breuer hatten 1884 bei der Oxydation des Oxyphenylnaphtochinons eine Säure erhalten, für welche sie die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ (1,2) feststellten. E. Scherks beobachtete das Auftreten derselben beim Behandeln der Hydrindoncarbonsäure mit Kaliumpermanganat und bezeichnete sie als Orthocarbonphenylglyoxylsäure. R. Henriques zeigte, dass sie leicht durch Oxydation von α-Naphtol zu erhalten ist und wählte den Namen Carboxyphenylglyoxylsäure. Direct aus Naphtalin wurde sie zuerst von J. Tcherniac dargestellt, welcher seine Methode, Oxydation mittels verdünnter Lösungen von Permanganaten oder Manganaten, patentirte und für die Phenylglyoxylcarbonsäure den kurzen und zweckmässigen Namen Phtalonsäure einführte.

Unsere Arbeit ergiebt als Hauptresultat, dass die Phtalonsäure ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial ist, um vortheilhafter als bisher eine Reihe von Verbindungen, wie Phtalaldehydsäure, Phtalid, Homophtalsäure, Hydrodiphtallactonsäure und β-Desoxybenzoïncarbonsäure darzustellen[1]). Es wird dies vor Allem der Fall sein, wenn die Phtalonsäure, was ja zu erwarten ist, käuflich bezogen werden kann. Doch lässt sie sich auch recht gut im Laboratorium sowohl nach Henriques als nach Tcherniac darstellen.

Darstellung der Phtalonsäure.

Zur Gewinnung von Phtalonsäure ist unbedingt die Methode von Tcherniac die zweckmässigste; das einzig Unangenehme sind die grossen Flüssigkeitsmengen, doch lassen sich recht gut als Uebungspräparat, wie dies wiederholt im hiesigen Laboratorium geschehen ist, Mengen von 100 oder 200 g Naphtalin in einer Operation oxydiren. Es wurden genau die gut ausgearbeiteten Angaben von Tcherniac befolgt. Da in den in diesen Berichten mitgetheilten Patentauszügen[2]) die Mengenverhältnisse nicht angegeben sind, was wohl zu der unrichtigen Bemerkung von Prochazka[3]), dass die

[1]) Vorläufige Notiz hierüber Arch. des Sciences 1897, 288.

[2]) Diese Berichte 28, 490; 29, 531.

[3]) Diese Berichte 30, 3108. Das letzte Heft dieser Berichte, in dem Tcherniac selbst die Angaben von Prochazka zurückweist, haben wir erst nach Abfassung unserer Arbeit erhalten.

Patente keine Angaben über die Oxydationsbedingungen enthalten, geführt hat, so theilen wir mit, in welcher Weise wir im Kleinen die Gewinnung der Phtalonsäure ausgeführt haben.

100 g Naphtalin, 625 g Kaliumpermangsnat und 6¼ L Wasser werden in einer grossen Blechflasche mit aufsteigendem Kühler während drei bis vier Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, kann man den Kühler umdrehen und durch Concentriren wenigstens einen Theil des Naphtalins mit den Wasserdämpfen abdestilliren. Bei Darstellungen im Kleinen ist es aber ebenso zweckmässig, die Lösung soweit abkühlen zu lassen, bis das Naphtalin fest geworden ist. Man filtrirt und concentrirt, nachdem man etwas mehr Schwefelsäure zugegeben hat, als der Bildung von neutralem Kaliumsulfat entspricht, also für obige Mengen eine Säure, welche 220—240 g SO_4H_2 enthält. Nachdem man vollständig bis zur Trockne eingedampft hat, zieht man mit Aether aus, und durch Lösen in sehr wenig Wasser trennt man die sehr leicht lösliche Phtalonsäure von der Phtalsäure. Es wurden so 80—95 g bei 110° getrockneter Phtalonsäure und 8—10 g Phtalsäure erhalten, was der Ausbeute entspricht, die Tcherniac in seinem Patent angiebt.

Eigenschaften und Verhalten der Phtalonsäure.

Die Phtalonsäure krystallisirt aus Wasser mit zwei Molekülen Krystallwasser, worüber in der Literatur bisher keine Angabe vorliegt. Dasselbe verflüchtigt sich langsam bei 80—100° unter vorherigem Flüssigwerden der Säure und schneller bei 110—120°. (Berechnet für $2\,H_2O$ 15.79 pCt.; gefunden 16.0 pCt.)

Dieser Krystallwassergehalt macht sich auch bei der Bestimmung des Schmelzpunkts bemerklich. Die krystallisirte Säure beginnt schon bei 50° zu schmelzen, wird bei 70—80° ganz flüssig, um dann allmählich fest zu werden. Taucht man das Schmelzpunktsröhrchen in ein auf 100° erwärmtes Bad, so wird die Säure sofort flüssig und erstarrt beim Erkalten nur sehr langsam. In Uebereinstimmung mit der Angabe von Tcherniac fanden wir den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei 144.5° (corr.).

Die Phtalonsäure bildet ausserordentlich leicht übersättigte, syrupdicke Lösungen, aus denen die Säure nur nach längerem Stehen auskrystallisirt. Eine bei 15° gesättigte Lösung enthält auf 100 Theile Wasser 115 Theile wasserfreie Säure. In Alkohol und Aether ist die Phtalonsäure reichlich, in Chloroform dagegen nur sehr wenig löslich. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig.

Beim Erhitzen der Phtalonsäure bildet sich nach Zincke und Breuer Phtalsäureanhydrid; doch ist dies nicht das einzige Product; es entstehen gleichzeitig auch Phtalaldehydsäure, welche je nach der Art des Erhitzens mehr oder weniger vollständig in ihr Anhydrid

übergeht, und Biphtalyl. Es erfolgt also wie bei der Phenäthylonsäure (Benzoylameisensäure) und wie bei der Phenylglyoxyldicarbonsäure das Zerfallen in der Art, dass sich zum Theil Kohlenoxyd, zum Theil Kohlensäureanhydrid abspaltet.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + H_2O + CO$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}COH\\CO_2H\end{matrix} + CO_2$$

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>O\ O<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Dieses Zerfallen beginnt schon bei 180°. Hat man einige Stunden auf diese Temperatur erhitzt, und erwärmt man das gelb oder röthlichgelb gefärbte Product mit Wasser, so bleibt ein Gemenge von Phtalaldehydsäureanhydrid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\text{---}O\text{---}CH\\CO\qquad\qquad CO\end{matrix}>C_6H_4$[1]), und Biphtalyl ungelöst, während die wässrige Lösung Phtalsäure und noch etwas Phtalaldehydsäure enthält, deren Menge von der Dauer des Erhitzens abhängt. Erwärmt man sofort auf 220—240°, so ist die Menge des im Wasser unlöslichen Rückstands bedeutender, da alle Phtalaldehydsäure in ihr Anhydrid übergeht. In letzterem Falle entsprach die Menge des unlöslichen Theils fast genau die Häfte des Gesammtrückstands.

Nach den Beobachtungen von Claisen liefert die Phenäthylonsäure (Phenylglyoxylsäure) mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure eine tief rothe Farbenreaction und auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über. Es war daher zu erwarten, dass die Phtalonsäure gleichfalls eine charakteristische Reaction liefern würde. Uebergiesst man Phtalonsäure mit thiophenhaltigem Benzol und fügt concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv roth, aber bei Wasserzusatz bleibt das aufschwimmende Benzol farblos[2]).

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Phtalonsäure gegen Ammoniak. Dampft man Phtalonsäure mit überschüssigem Ammoniak im Wasserbad vollständig zur Trockne und behandelt den gelb ge-

---

[1]) Nach bisher nicht veröffentlichten Versuchen von Graebe und Stabil geht Phtalaldehydsäure langsam bei 170—180° und rasch und fast quantitativ bei 240—250° in das von Racine beschriebene Anhydrid über, welches Letzterer aus Bromphtalid und Phtalaldehydsäure erhielt.

[2]) Unter denselben Bedingungen färbt sich bei Anwendung der Phenylglyoxyldicarbonsäure aus Naphtalsäure die Schwefelsäure braungelb und bleibt nach Wasserzusatz das Benzol gleichfalls farblos.

färbten Rückstand mit Wasser, so geht bis auf eine geringe Menge einer hochschmelzenden Substanz alles in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure, von der man einen Ueberschuss vermeiden muss, entsteht eine fast weisse Fällung, welche sich meist harzig zusammenballt und gelb gefärbt ist und erst nach und nach fest wird. Das im Exsiccator getrocknete Product gab Zahlen, welche zur Formel $C_9H_7NO_4$ führen.

Ber. C 56.00, H 3.63, N 7.26.
Gef. » 56.42, » 4.04, » 7.31.

Trocknet man diese Säure bei 90—100°, so ist sie zum grössten Theil geschmolzen und es tritt Zersetzung ein. Beim raschen Erhitzen erfolgt diese unter Aufblähen bei 110—120° und es bildet sich eine hoch schmelzende, stickstoffhaltige Substanz.

In Wasser ist die Säure $C_9H_7NO_4$ wenig löslich, in Alkohol löst sie sich leicht mit intensiv gelber Farbe. Die Färbung der alkoholischen Lösung wird auf Alkalizusatz intensiver gelb, während sie durch Säuren fast farblos wird.

Von concentrirter Salzsäure wird obige Säure mit hellgelber Farbe gelöst. Hat man wenig Salzsäure genommen, so wird sie durch Wasser wieder gefällt, bei Anwendung von viel Salzsäure liefert Wasserzusatz eine klare, fast farblose und blau fluorescirende Lösung. Alkalien, sowie kohlensaure Alkalien lösen die stickstoffhaltige Verbindung mit intensiv gelber Farbe. Die Analysen des Calcium- und des Silber-Salzes zeigen, dass in der Verbindung $C_9H_7NO_4$ zwei Wasserstoffe durch Metalle ersetzt werden können.

Hiernach ist die zunächst liegende Idee, dass die aus Phtalonsäure und Ammoniak erhaltene Säure als eine Aminsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO.NH_2\\CO_2H\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO.CO_2H\\CO.NH_2\end{matrix},$$

aufzufassen sei, nicht wahrscheinlich. Auch ist es uns nicht gelungen, mit Hülfe von Hypobromit dieselbe in Phtalaminsäure oder Isatinsäure zu verwandeln. Es erscheint uns daher wahrscheinlicher, dass dieselbe folgende Constitution besitzt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}\overset{\overset{\cdot\cdot}{NH}}{C}.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}.$$

Es würde dies die gelbe Farbe, die Löslichkeit in Säuren und die Zusammensetzung der Salze erklären. Immerhin ist es möglich, dass eine polymere Verbindung vorliegt.

Die Untersuchung dieser eigenthümlichen Säure soll im Zusammenhang mit derjenigen von stickstoffhaltigen Derivaten, die in ähnlicher Weise aus der Phenylglyoxylsäure und aus der Phenylglyoxyldicarbonsäure entstehen, fortgesetzt werden und hoffen wir dann ihre Constitution vollkommen aufklären zu können.

Aus Phtalonsäure und Hydroxylamin erhält man je nach den Versuchsbedingungen entweder ein Oxim, $C_6H_4<\begin{matrix}C<CO_2H\\ N\\ CO.O\end{matrix}$, oder Phtalimid, welches sich aus ersterem durch Kohlensäurespaltung und Umlagerung bildet. Eine wässrige Lösung von Phtalonsäure mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat (2 Moleküle) und soviel Natriumcarbonat, um die Phtalonsäure zu neutralisiren und alles Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, wurde zwei Tage stehen gelassen und angesäuert; es schieden sich weisse Nadeln aus, welche umkrystallisirt bei 233° schmelzen und in allen Eigenschaften mit Phtalimid übereinstimmen. (Die Analyse gab C 65.2 pCt. und H 3.7 pCt.) Die wässrige Lösung, mit Aether ausgezogen, lieferte ein bei 177—168° schmelzendes Product, welches sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit intensiv rother Farbe löst. Die Lösungen werden ziemlich rasch beim Kochen und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von Phtalimid oder Phtalaminsäure, entfärbt. Bei Anwendung kaustischer Alkalien erfolgt die Entfärbung schneller als bei Carbonaten. Die Zusammensetzung entspricht der oben gegebenen Formel des Oxims.

$C_9H_5NO_4$. Ber. C 56.54, H 2.80.
Gef. » 56.70, » 3.35.

Beim Stehen einer wässrigen Lösung von Phtalonsäure mit freiem Hydroxylamin entwickelte sich fortwährend Kohlensäure, und es bildete sich ein Gemenge des Oxims mit Phtalimid. Salzsaures Hydroxylamin in wässriger Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam auf Phtalonsäure ein.

Phtalidcarbonsäure und Phtalid aus Phtalonsäure.

Wie Scherks fand, wird Phtalonsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam in Phtalidcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.CO_2H\\ O\\ CO\end{matrix}$, verwandelt. Dieselbe erhält man auch bei der Reduction in saurer Lösung; so bildet sie sich, wenn man in eine wässrige Lösung von Phtalonsäure Zinkstaub oder Magnesiumpulver einträgt. Die Metalle werden unter Erwärmen gelöst; auf Zusatz einer stärkeren Säure scheidet sich Phtalidcarbonsäure aus[1]). Zur Darstellung der letzteren reducirt man am einfachsten mit Zink und Salzsäure. Zu 10 g Phtalonsäure, die in 30—50 ccm Wasser gelöst sind, fügt man 7 g Zink in Form von Blech oder granulirt und dann nach und nach 20 ccm concentrirte

[1]) Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet sich aber, wie in der folgenden Abhandlung angegeben ist, Homophtalsäure.

Salzsäure, und zwar so rasch, dass eine schwache Wasserstoffentwickelung eintritt. Nach kurzer Zeit beginnt eine Ausscheidung von Phtalidcarbonsäure und, sowie das Zink in Lösung gegangen, ist die Reaction vollendet und zwar je nach Dicke des Zinkblechs nach ein bis zwei Stunden. Man kann auch zuletzt die Reaction durch Erwärmen beschleunigen. Man filtrirt die gebildete Säure ab und zieht die Mutterlauge mit Aether aus. Zur Reinigung genügt es, die Säure in Natriumcarbonat zu lösen und nach dem Filtriren zu fällen. Die Ausbeute ist fast quantitativ (95 — 96 pCt. der theoretischen Menge).

Da beim Erhitzen auf ungefähr 200° die Phtalidcarbonsäure glatt in Phtalid und Kohlensäure zerfällt, so bildet die Phtalonsäure das beste Ausgangsmaterial, um rasch und mit vorzüglicher Ausbeute Phtalid zu gewinnen. Zur Darstellung des Phtalids kann man entweder die nach obiger Angabe gereinigte Säure auf 200—220° erhitzen, bis die Gasentwickelung aufgehört hat oder man destillirt direct die rohe Säure. Die zuletzt übergehenden Antheile von Phtalid sind schwach gelb gefärbt, werden aber nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos. Aus 10 g Phtalonsäure (wasserfrei) erhält man 5.8—6 g Phtalid, während theoretisch 6.9 g sich bilden könnten.

Umwandlung der Phtalonsäure in Phtalaldehydsäure.

Es existiren zwei Methoden, Ketonsäuren in Aldehydsäuren zu verwandeln. Die erste rührt von Hinsberg[1]) her, welcher durch Erwärmen von Dioxyweinsäure mit Natriumbisulfit Glyoxal darstellte. Dieses Verfahren hat aber keine Verallgemeinerung gefunden und ist speciell für aromatische Verbindungen nie benutzt worden; wir haben nun gefunden, dass mit Hülfe desselben Phtalonsäure leicht in Phtalaldehydsäure verwandelt werden kann.

Die zweite Methode wurde von Bouveault[2]) aufgefunden und gründet sich auf das Verhalten der Phenylimide beim Erhitzen. Wir haben diese Methode anfangs nicht in Anwendung gebracht, da Bouveault eine Fortsetzung seiner Arbeit in Aussicht stellte. Inzwischen ist von den Usines du Rhône auf die Darstellung von Phtalaldehydsäure aus Phtalonsäure nach Bouveault's Methode ein Patent eingereicht worden. Wir haben dasselbe im Kleinen ausgeführt und es ergiebt sich aus unseren Versuchen, dass die Darstellung mittels Bisulfit etwas einfacher ist, als die mit Anilin, und deshalb wohl dann vorzuziehen ist, wenn man die Phtalonsäure in festem Zustand zur Verfügung hat. Will man aber die Gewinnung der Phtalaldehydsäure mit der der Phtalonsäure verbinden, so hat die Bouveault'sche Methode den Vortheil, dass man direct die bei der Oxydation des Naphtalins erhaltene Lösung der Phtalonsäure benutzen kann.

[1]) Diese Berichte 24, 3235. [2]) Bull. soc. chim. 1896, 1014.

Darstellung der Phtalaldehydsäure mittels Bisulfit.

Man kann sowohl die Phtalonsäure direct oder nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat mit einer concentrirten Lösung von Bisulfit auf dem Wasserbad erwärmen, zur Trockne eindampfen und dann nach dem Ansäuern die gebildete Phtalaldehydsäure mit Aether ausziehen; es wurden so Ausbeuten von 55—60 pCt. erhalten. 10 g wasserfreie Phtalonsäure, 55 ccm Natriumcarbonatlösung von 10 pCt. und 30 ccm Natriumbisulfitlösung gaben 4.5 g Phtalaldehydsäure vom Schmelzpunkt 96°; theoretisch könnten 7.7 g entstehen. Etwas besser wurde die Ausbeute und stieg auf 63—65 pCt. durch vorheriges Darstellen des Natriumsalzes. 10 g wasserfreie Phtalonsäure wurden mit einer Natriumcarbonatlösung, welche 5.5 g CO_3Na_2 enthielt, zur Trockne gedampft und das Salz in 40—50 ccm einer auf 60° erwärmten Bisulfitlösung von 40 pCt. SO_3NaH eingetragen. Man dampft zur Trockne, macht sauer, zieht mit Aether aus und erhält direct eine Phtalaldehydsäure von ungefähr 96° Schmelzpunkt, während die mittels Anilin erhaltene nach Angabe des Patents, wie wir bestätigen können, etwas tiefer schmilzt (87—88°). Nach welcher Methode die besseren Ausbeuten erzielt werden, könnte nur durch eine grössere Zahl vergleichender Versuche festgestellt werden. Bei Wiederholung des oben erwähnten Patents erhielten wir 72—73 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch war die Säure, wie angegeben, nicht ganz so rein.

70. C. Graebe und F. Trümpy: Ueber Homophtalsäure (Phenäthylsäure-methylsäure-1,2).

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Phtalonsäure lässt sich leicht und mit fast quantitativer Ausbeute durch Jodwasserstoff in Homophtalsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, verwandeln und bildet also das beste Ausgangsmaterial, um letztere darzustellen. Da die angewandte Jodwasserstoffsäure zurückgewonnen werden kann, so ist diese Methode auch die billigste. Die Reduction der Phtalonsäure gelingt sowohl mit kleinen wie mit grösseren Mengen gleich gut. Folgende Verhältnisse haben sich als zweckmässig erwiesen. 10 g Phtalonsäure, 2 g rother Phosphor, 12 ccm Jodwasserstoffsäure von 1.67 spec. Gewicht und 3 ccm Wasser werden während 3—4 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt (benutzt man krystallisirte Phtalonsäure, so nimmt man 11.6 g Säure und nur 1 ccm Wasser). Die Masse wird nach etwa zwei Stunden dickflüssig und die Homophtalsäure beginnt sich auszuscheiden. Sowie die obige Zeit ver-

strichen ist, fügt man zu der heissen Lösung 15—18 ccm Wasser, kocht, bis alle Säure sich gelöst hat, und filtrirt heiss, am besten mittelst Warmwassertrichter. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Homophtalsäure sofort rein aus. Die Mutterlauge zieht man mit Aether aus; dieser letztere Theil kann noch etwas unveränderte Phtalonsäure enthalten, von der sie leicht durch Erwärmen mit sehr wenig Wasser zu trennen ist. Aus der Lösung, welche die Jodwasserstoffsäure neben Phosphorsäure und phosphoriger Säure enthält, gewinnt man erstere zurück. Die Ausbeute an Homophtalsäure betrug gegen 95 pCt. Durch Schmelzpunkt und Analyse wurde constatirt, dass die so erhaltene Säure rein ist. Wird die Homophtalsäure auf ungefähr 190° erhitzt, so geht sie, wie W. Wislicenus fand, in Anhydrid über; erhitzt man dann etwas höher, auf 210—230°, so tritt von neuem Gasentwickelung ein, und es bildet sich fast quantitativ Hydrodiphtallactonsäure. Der Gewichtsverlust von Homophtalsäure, welche auf 230° erhitzt worden war, betrug 24.5 pCt., während der Bildung von Hydrodiphtallactonsäure 25.5 pCt. entsprechen. Das zuerst gebildete Anhydrid der Homophtalsäure spaltet hierbei Kohlenoxyd ab.

$$2C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO.O\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CH_2 - CH\\CO_2H \quad O.CO\end{cases}C_6H_4 + 2CO.$$

Der Rückstand schmilzt ohne weitere Reinigung bei 195—198°, löst sich vollkommen in Natriumcarbonat und entspricht in allen Eigenschaften der von J. Wislicenus entdeckten Hydrodiphtallactonsäure.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.46, » 4.48.

Da bei der Reduction der Phtalsäure nur 5 pCt. Hydrodiphtallactonsäure erhalten werden, so liefert die Bildung derselben aus Homophtalsäure eine bequemere Darstellungsmethode.

Der Umstand, dass beim Erhitzen das Homophtalsäureanhydrid leicht weiter zerfällt, erklärt auch, warum beim Schmelzen der Säure W. Wislicenus einen etwas grösseren Wasserverlust fand, als der Anhydridbildung entspricht. Daher wird auch, entsprechend den Angaben dieses Chemikers, das reine Anhydrid am besten durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid dargestellt.

β-Desoxybenzoïncarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO.C_6H_5\\CO_2H\end{cases}$.

Die Friedel-Craft'sche Condensation von Phtalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nicht auf die Homophtalsäure ausgedehnt worden. Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob das Anhydrid dieser Säure eine ähnliche Reaction liefert und mit welchem der beiden Carbonylgruppen des Homophtalsäure-

anhydrids die Ketonbildung erfolgt. Unsere Versuche zeigen, dass Homophtalsäureanhydrid sich genau so wie Phtalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbindet und dass diese mit dem Carbonyl der längeren Seitenkette sich vereinigen. Bei Anwendung von Benzol entsteht die zuerst von Gabriel dargestellte β-Desoxybenzoïncarbonsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO\\CO.O\end{cases} + C_6H_6 = C_6H_4\begin{cases}CH_2.CO.C_6H_5\\CO_2H\end{cases}.$$

Man erhitzt 10 g Homophtalsäureanhydrid mit 100 g Benzol und 12 g Aluminiumchlorid während 3 Stunden am aufsteigenden Kühler, fügt Wasser und etwas Salzsäure hinzu und destillirt das Benzol mit Wasserdampf ab. Nach dem Abkühlen scheidet sich der grösste Theil der gebildeten Säure aus. Dieselbe wurde nach dem Auswaschen mit etwas Natriumcarbonatlösung gekocht, wobei sich etwas der Säure beigemengtes Isobenzalphtalid, welches wohl durch weitere Einwirkung des Chloraluminiums entstanden ist, gleichfalls löst. Die mit Salzsäure wieder ausgefällte Säure wurde aus Alkohol krystallisirt.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.85, » 5.18.

Den Eigenschaften nach entspricht das Condensationsproduct, $C_{15}H_{12}O_3$, vollkommen der β-Desoxybenzoïncarbonsäure von Gabriel. Bei 140° beginnt sie weich zu werden und wird bei raschem Erhitzen bei ungefähr 160° flüssig; bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Bildung von Isobenzalphtalid, $C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\CO.O\end{cases}$, ein. Die nach unserer Methode erhaltene β-Desoxybenzoïncarbonsäure verlor beim Erhitzen auf 200° 7.7 pCt. an Gewicht; dem Uebergang in Isobenzalphtalid entspricht 7.5 pCt. Der Rückstand löste sich nicht in kalter Natriumcarbonatlösung und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 90°; nach Gabriel liegt der Schmelzpunkt des Isobenzalphtalids bei 90—91°. Beim Erwärmen gleicher Moleküle der Säure und Phosphorchlorid wurde dasselbe Isobenzalphtalid gebildet. Durch Eindampfen obiger Säure mit Ammoniak erhielten wir, neben unveränderter Säure, das bei 194—195° schmelzende Isobenzalphtalimidin.

Genf, Universitätslaboratorium.

71. O. Widman und Astrid Cleve: Ueber das 3-Oxy-1,2,4-triazol und einige Acidylsemicarbazide.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor mehreren Jahren hat der Eine von uns das 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol durch Kochen des Phenylsemicarbazids mit Ameisensäure erhalten[1]), und später gelang es ihm auch, eine Reihe Acidylphenylsemicarbazide durch Einwirkung von verdünnter Alkalilauge zu homologen Phenyloxytriazolen zu condensiren. Nachdem das einfache Semicarbazid von Thiele[2]), Thiele und Stange[3]), Curtius und Heidenreich[4]) entdeckt und näher studirt worden war, war eine Möglichkeit gegeben, in ähnlicher Weise zu dem Triazol selbst nebst dessen Homologen zu gelangen. Thiele und Stange stellten auch in dieser Richtung einige Versuche an, welche aber vorerst nicht zum gewünschten Resultate führten[5]). Schon vor ein paar Jahren begann auch der Eine von uns eine ähnliche Untersuchung, unterbrach sie aber in Erwartung weiterer Mittheilungen von den genannten Forschern. Nachdem indessen Professor J. Thiele uns freundlichst unterrichtet hat, dass er den Gegenstand nicht weiter verfolgt hat, haben wir die Versuche wieder aufgenommen und theilen hier die dabei erhaltenen Resultate mit.

Beim Kochen des Acetonsemicarbazons mit stärkster Ameisensäure erhält man je nach der Dauer des Kochens Diformylsemicarbazid oder Oxytriazol. Zuerst wird die Diformylverbindung erzeugt, dann geht diese in Oxytriazol über. Dieses ist ein sehr beständiger Körper, schmilzt ohne Zersetzung bei 234° und enthält zwei Wasserstoffatome, die sowohl durch Metallradicale (Ag) als durch Acetylgruppen ersetzbar sind.

Für die Darstellung von anderen Acidylsemicarbaziden eignet sich nicht die Acetonverbindung als Ausgangsmaterial, sondern hierbei muss man von dem freien Semicarbazid ausgehen. Behandelt man dieses vorsichtig mit Säureanhydriden, so erhält man die Acidylverbindungen. Wir haben die Acetyl-, Isobutyryl- und Benzoyl-Derivate dargestellt. Alle Versuche, aus diesen Verbindungen Oxytriazole zu gewinnen, sind aber an ihrer grossen Verseifbarkeit gescheitert. Die Acetylverbindung wird schon durch Kochen mit Wasser, alle Acidylverbindungen werden beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien verseift.

[1]) Diese Berichte 26, 2612; 29, 1946.
[2]) Ann. d. Chem. 270, 5.
[3]) Ann. d. Chem. 283, 1; diese Berichte 27, 31.
[4]) Diese Berichte 27, 55.
[5]) Ann. d. Chem. 283, 10.

Diformylsemicarbazid, $(CHO)_2N.NH.CO.NH_2$,

wird erhalten, wenn man das Acetonsemicarbazon mit einer grösseren Menge stärkster Ameisensäure (spec. Gewicht 1.23) etwa 4 Stunden kocht. Nach dem Abdestilliren der Ameisensäure krystallisirt die Verbindung aus Alkohol in farblosen, schief abgeschnittenen Prismen, die ohne Zersetzung bei 158° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt nicht die Fehling'sche Lösung, giebt aber damit einen flockigen, blaugrünen Niederschlag.

Dauert das Kochen mit Ameisensäure zu lange, so erhält man eine Mischung von Diformylsemicarbazid und Oxytriazol. Diese können durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden.

$C_3H_5N_3O_3$. Ber. C 27.48, H 3.82, N 32.07.
Gef. » 27.70, » 4.17, » 32.44.

3-Oxy-1,2,4-triazol, $HC\begin{matrix}N-C.OH\\ \diagdown\ \ \diagup\\ NH\end{matrix}N$.

Das Acetonsemicarbazon wurde unter Rückfluss mit einer kleineren Menge stärkster Ameisensäure 6 bis 8 Stunden gekocht, worauf die grösste Menge Ameisensäure weggekocht und der schwach gelb gefärbte Rückstand durch Zusatz von Alkohol, Abkühlung und Reiben zum Krystallisiren gebracht wurde. Hierbei schied sich fast reines Oxytriazol in kleinen, harten, derben, aus schief abgeschnittenen Tafeln bestehenden Krystallwarzen ab. Der Körper schmilzt in reinem Zustande ohne Zersetzung bei 234° und erstarrt wieder mit unverändertem Schmelzpunkt. In Wasser oder Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

$C_2H_3N_3O$. Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.41.
Gef. » 27.83, » 3.57, » 49.20.

Das Oxytriazol hat saure, aber nicht basische Eigenschaften; röthet sogar Lakmuspapier. In Salzsäure ist es zwar löslich, krystallisirt aber daraus in freiem Zustande. Die Fehling'sche Lösung reducirt es auch nicht beim Kochen. Mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht giebt es ohne Reduction das Silbersalz als einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit neutralen Kupferlösungen giebt es ein Kupfersalz, das auch unlöslich ist. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt.

Das Silbersalz, $C_2HN_3O.Ag_2$,

wird als ein in Wasser unlöslicher, farbloser, gallertartiger oder käsiger Niederschlag erhalten, wenn man eine wässrige Lösung des Oxytriazols mit einer warmen Lösung von Silberacetat oder besser mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Es wird nur unbeträchtlich von warmem, verdünntem Ammoniak gelöst und

weder am Licht noch beim Kochen geschwärzt. Durch Trocknen bei 100° wird es ein wenig gelblich und verpufft schwach oberhalb 150°.

Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

$C_2HN_3OAg_3$. Ber. Ag 72.22. Gef. Ag 71.59.

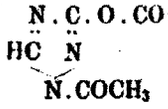
Basisches Kupfersalz des Oxytriazols:

$C_2H_2N_3 . O . Cu . O . Cu . O . C_2H_2N_3 + H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich als eine blaugrüne, gallertartige Fällung ab, wenn eine wässrige Lösung von Oxytriazol mit Kupferacetatlösung vermischt wird. In trocknem Zustande stellt es ein dunkel blaugrünes, in Wasser oder Alkohol unlösliches Pulver dar. Der Wassergehalt entweicht beim Trocknen bei 100° (H_2O, ber. 5.47, gef. 5.02 pCt.).

$C_4H_4N_6O_3Cu_2$. Ber. Cu 40.81. Gef. Cu 41.33.

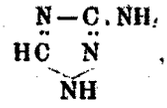
Das Diacetyloxytriazol:



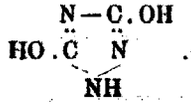
wird erhalten, wenn man das fein gepulverte Oxytriazol in heissem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung mit Alkohol verdampft. Die Verbindung ist in Wasser oder Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in dünnen, platten, stumpf zugespitzten, bei 137° schmelzenden Nadeln. Reducirt auch nicht beim Kochen die Fehling'sche Lösung.

$C_6H_7N_3O_3$. Ber. C 42.60, H 4.14, N 24.85
Gef. » 42.57, » 4.30, » 24.84.

Das oben beschriebene Oxytriazol steht in nahem Verhältniss zu zwei schon bekannten Verbindungen: zu W. Manchot's, unter Thiele's Leitung dargestelltem Amidotriazol:



und zu Pellizzari's und G. Cuneo's »Urazol«:



Jene Verbindung hat Manchot[1]) durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von Formylamidoguanidinnitrat mit ½ Molekül Natrium-

[1]) Triazolverbindungen aus Amidoguanidin. Inaugural-Dissertation München 1895.

carbonat erhalten. Auffallender Weise konnte weder das Amidotriazol, noch das Amidomethyltriazol durch die Diazoreaction in entsprechende Oxytriazole übergeführt werden. Das Urazol (Dioxytriazol) haben Pellizzari und Cuneo[1]) theils durch Erhitzen des Hydrazodicarbonamids auf etwa 250°, theils durch Erwärmen einer Mischung von Biuret und Hydrazinsalzen bekommen. Das Dioxytriazol ist wie das Monoxyderivat in Wasser löslich, schmilzt aber 10° höher, bei 244°.

Acetylsemicarbazid, $CH_3 . CO . NH . NH . CO . NH_2$.

Erwärmt man im Wasserbade fein gepulvertes, freies Semicarbazid mit Essigsäureanhydrid, bis alles gelöst worden ist, und setzt Alkohol hinzu, so krystallisirt das Acetylderivat in farblosen, schweren, harten Krystallwarzen, die bei 165° ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser und warmem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich; Ausbeute gut.

$C_3H_7N_3O_2$. Ber. C 30.77, H 5.98, N 35.90.
Gef. » 30.19, » 5.65, » 35.50.

Isobutyrylsemicarbazid, $(CH_3)_2CH.CO.NH.NH.CO.NH_2$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in kleinen, harten, bei 163° ohne Zersetzung schmelzenden Krystallen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

$C_5H_{11}N_3O_2$. Ber. N 28.96. Gef. N 29.07.

Benzoylsemicarbazid, $C_6H_5 . CO . NH . NH . CO . NH_2$.

Wenn das freie Semicarbazid mit Benzoësäureanhydrid in geringem Ueberschuss zusammengerieben und im Wasserbade erwärmt wird, so schmilzt die Mischung sogleich zu einem zähflüssigen, bald erstarrenden Syrup. Aus Aether-Alkohol scheidet sich die Verbindung in rhombischen, bei 225° schmelzenden Tafeln ab. Uebrigens kann sie auch aus Wasser, worin sie schwer löslich ist, krystallisirt werden.

Der Körper wird weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Erhitzen auf 180° verändert.

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.43.

Upsala. Universitätslaboratorium, Januar 1898.

[1]) Ann. di Chim. e di Farmac. 1894, 260–273.

72. Arnold Reissert: Ueber die Einwirkung des Anilins auf Dioxyweinsäure.

[Aus dem Pharmakolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

In der Absicht, die bisher unbekannte Dianilbernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ C_6H_5.N{:}C.COOH \end{matrix}$, darzustellen, habe ich die Einwirkung des Anilins auf Dioxyweinsäure studirt. Obwohl es mir nicht gelungen ist, die genannte Verbindung zu erhalten, da dieselbe, wie es scheint, so zersetzlich ist, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur einem Zerfall ihres Moleküls unterliegt, so scheinen die gemachten Beobachtungen doch darauf hinzudeuten, dass je nach den Versuchsbedingungen als erstes Reactionsproduct entweder dieser Körper oder die Monoanildioxybernsteinsäure, $\begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ (HO)_2C.COOH \end{matrix}$, entsteht.

Wird freie Dioxyweinsäure mit salzsaurem Anilin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so erhält man als einziges fassbares Reactionsproduct unter gleichzeitiger Entbindung von Kohlensäure die bisher in der wissenschaftlichen Literatur nicht beschriebene Anilidomalonsäure, bezw. deren Anilinsalz.

Die Bildung dieser Verbindung aus der hypothetischen Anildioxybernsteinsäure, welche der Entstehung von Tartronsäure aus Dioxyweinsäure vollkommen analog ist, lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$1.\quad \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ (HO)_2C.COOH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ O{:}CH \end{matrix} + H_2O.$$

$$2.\quad \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ O{:}CH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.CH.COOH \\ HO.C{:}O \end{matrix}.$$

In ganz analoger Weise bildet sich bei Anwesenheit freien Anilins, neben dem Anilinsalz der Anilidomalonsäure, die noch nicht dargestellte Anilidomalonanilsäure. Die Bildung dieser letzteren Verbindung lässt sich folgendermaassen formuliren:

$$1.\quad \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ C_6H_5.N{:}C.COOH \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ C_6H_5.N{:}CH \end{matrix}.$$

$$2.\quad \begin{matrix} C_6H_5.N{:}C.COOH \\ C_6H_5.N{:}CH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.CH.COOH \\ C_6H_5.NH.C{:}O \end{matrix}.$$

Die Reaction wurde in der Weise ausgeführt, dass dioxyweinsaures Natrium[1]) mit überschüssiger verdünnter Salzsäure zersetzt

[1]) Dieses Präparat wurde mir von der Direction der Höchster Farbwerke in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

wurde, wobei ich die Beobachtung machte, dass bei der von mir angewandten Verdünnung etwa das Doppelte der theoretischen Menge Salzsäure nöthig war, um vollständige Lösung des dioxyweinsauren Natriums zu erzielen. Dieser Lösung wurde dann die entsprechende Menge Anilin zugesetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es ist nothwendig, starke Verdünnungen (20 g dioxyweinsaures Natrium im Liter) anzuwenden, da andernfalls durch Zersetzung des vorhandenen Chlornatriums dioxyweinsaures Natrium, welches bekanntlich in Wasser fast unlöslich ist, zurückgebildet wird.

Anilidomalonsäure, $C_6H_5.NH.CH(COOH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 20 g dioxyweinsaures Natrium, $\left(\begin{matrix}C(OH)_2.COO\,Na\\ C(OH)_2.COO\,Na\end{matrix} + 2\,H_2O\right)$, mit 1 L Wasser übergossen, dazu 50 ccm 25-procentiger Salzsäure unter Umschütteln in kleinen Portionen zugesetzt, wobei keine Kohlensäureentwickelung eintritt, und darauf 22.5 g Anilin hinzugefügt. Die Menge des Anilins ist so gewählt, dass sich in der Lösung nur freie Dioxyweinsäure, salzsaures Anilin und Chlornatrium, aber weder freie Salzsäure noch freies Anilin befinden.

Die Mischung bleibt bis zum nächstfolgenden Tage stehen und zeigt während dieser Zeit eine deutliche, wenngleich langsam fortschreitende Kohlensäureentwickelung. Es bildet sich meist ein ganz minimaler flockiger Niederschlag, während die Hauptmenge des Reactionsproducts in Lösung bleibt. Zur Gewinnung des letzteren wird die Flüssigkeit mit Aether erschöpfend extrahirt, wozu etwa 8—10-maliges Ausschütteln nothwendig ist, der Aether verdunstet und der Rückstand in der weiter unten beschriebenen Weise gereinigt. Obgleich die Lösung stark sauer reagirt, so besteht das Reactionsproduct doch nicht aus der freien Anilidomalonsäure, sondern es enthält noch beträchtliche Mengen gebundenen Anilins, welche durch kalte Natronlauge abspaltbar sind.

Zur Reinigung wird die Masse in wenig lauwarmem Alkohol unter Zusatz von Anilin gelöst. Beim Erkalten krystallisirt alsdann das anilidomalonsaure Anilin in weissen Nädelchen aus; der in der Mutterlauge verbleibende Rest desselben lässt sich durch Fällen mit Ligroïn gewinnen.

Zur Darstellung der freien Anilidomalonsäure wird das Anilinsalz in möglichst wenig 25-procentiger Salzsäure kalt gelöst und diese Lösung mit etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt, worauf dann die Flüssigkeit sich nach kurzer Zeit in einen Krystallbrei verwandelt. Die abgesaugte Masse wird in wenig lauwarmem Alkohol gelöst und mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt. Allmählich scheidet

sich dann die Säure in kleinen, voluminösen, rein weissen Nädelchen ab, welche bei 121° unter heftigem Aufschäumen schmelzen und sich beim Aufbewahren allmählich gelblich färben.

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55.38. H 4.62, N 7.18.
Gef. » 55.43, » 4.95. » 7.33

Die Anilidomalonsäure löst sich leicht in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, schwer in Benzol und Ligroïn; in Eisessig und namentlich in Aceton ist sie äusserst leicht löslich. Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung findet heftige Kohlensäureentwickelung statt unter Bildung von Anilidoessigsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH . CH(COOH)_2 = CO_2 + C_6H_5 . NH . CH_2 . COOH.$$

Die letztere Säure wurde durch Einengen der Lösung in derben Krystallen vom Schmp. 125° erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

$C_8H_9NO_2$. Ber. C 63.58, H 5.96, N 9.27.
Gef. » 63.34, » 6.23, » 9.42.

Von den Salzen der Anilidomalonsäure ist das Ammoniaksalz das charakteristischste. Dasselbe entsteht, wenn eine Lösung der Säure in wenig starkem Ammoniak mit absolutem Alkohol übergossen wird. Es krystallisirt in glitzernden weissen Blättchen oder Prismen. Seine wässrige Lösung giebt mit Calcium- und Baryum-Chlorid in der Kälte keine Niederschläge, beim Kochen der Lösungen entstehen jedoch weisse Fällungen. Kupfersulfat erzeugt einen grünen, voluminösen Niederschlag, welcher beim Erhitzen oder nach kurzem Stehen der Lösung krystallinisch wird. Nach dem Trocknen ist das Salz grün mit einem Stich in's Gelbe. Quecksilberchlorid fällt in der Kälte nichts aus; beim Erhitzen entsteht zunächst eine weisse Fällung, welche sich jedoch bald schwärzt. Silbernitrat und Bleinitrat bilden weisse, unlösliche Salze. Durch Eisenchlorid wird eine tief rothbraune Färbung erzeugt, welche beim Kochen verschwindet. Diese Farbenreaction tritt in schwächerem Maasse auch in der wässrigen Lösung der freien Säure auf und kann zur Erkennung derselben dienen. Durch Anwesenheit freier Mineralsäuren wird das Auftreten der Färbung verhindert.

Das bereits oben beschriebene Anilinsalz schmilzt bei 127°; einer Stickstoffbestimmung nach hat es die Zusammensetzung des neutralen Salzes, $C_6H_5 . NH . CH(COO . NH_3 . C_6H_5)_2$.

Ber. N 11.02. Gef. 10.56.

Die Ausbeute an Anilidomalonsäure bei der beschriebenen Reaction bleibt hinter der Theorie beträchtlich zurück, da es sehr schwierig ist, die Säure der wässrigen Lösung vollständig zu entziehen.

Auf einem anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von Anilin auf Chlormalonsäure, ist die Anilidomalonsäure vor Kurzem von

R. Blank erhalten und in einem dem Entdecker ertheilten Patent[1] ganz kurz beschrieben worden. Hr. Blank giebt den Schmelzpunkt seiner Säure zu 115° an.

Anilidomalonanilsäure, $C_6H_5 . NH . CH < \begin{matrix} COOH \\ CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 20 g dioxyweinsaures Natrium, wie oben beschrieben, mit 1 L Wasser und 50 ccm 25-proc. Salzsäure in Lösung gebracht, darauf 42 g Anilin zugesetzt und einmal durchgeschüttelt. Die Anilinmenge ist so berechnet, dass sämmtliche vorhandene Säure dadurch neutralisirt wird und ausserdem noch 1 Mol. freies Anilin auf 1 Mol. des angewandten dioxyweinsauren Natriums vorhanden ist.

Die im ersten Moment klare Lösung scheidet sehr bald einen weissen voluminösen Niederschlag aus, während gleichzeitig Kohlensäure entweicht. Nach 1—2 Stunden findet keine Vermehrung des Niederschlages mehr statt. Dieser wird nun abgesaugt, in stark verdünnter Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Diese zweite Fällung ist bedeutend geringer, als die zuerst ausgeschiedene Menge, und aus dem Filtrat davon lässt sich durch Aether wiederum das Anilinsalz der Anilidomalonsäure extrahiren, während weitere Mengen dieses Körpers aus der ursprünglichen wässrigen Flüssigkeit gewonnen werden können.

Die aus dem ursprünglichen Niederschlag durch Lösen in Alkali und Ansäuern gewonnene Verbindung stellt die Anilidomalonanilsäure dar. Zur Reinigung wird sie in viel heissem Alkohol unter Zusatz von Ammoniak gelöst und diese heisse Lösung nach dem Filtriren mit Salzsäure versetzt. Die Substanz krystallisirt alsdann in kleinen mattweissen Gebilden, welche unter dem Mikroskop die Gestalt rosettenförmig vereinigter Nädelchen zeigen und bei 157° unter Aufschäumen und Bildung von Anilin und Kohlensäure schmelzen.

$C_{15}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 66.67, H 5.19, N 10.37.
Gef. » 66.34, » 5.34, » 10.44.

Die Anilidomalonanilsäure löst sich leicht in Alkalien und deren Carbonaten; sie ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Die neutrale Ammoniaksalzlösung der Säure giebt die folgenden Reactionen: Calcium- und Baryum-Chlorid erzeugen weisse Niederschläge, welche sich in viel kochendem Wasser lösen und beim Erkalten der Lösung zum Theil wieder auskrystallisiren. Magnesiumsulfat ergiebt keine Fällung. Durch Bleinitrat und Quecksilberchlorid werden weisse, voluminöse, in Wasser unlösliche Salze gefällt. Silbernitrat bildet ein voluminöses, weisses Silbersalz, welches

[1] D. R.-P. 95268.

beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt wird, nachdem es vorher in Lösung gegangen ist. **Eisenchlorid** erzeugt einen tiefgelben Niederschlag, der beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung in Lösung geht. **Ferrosulfat** bildet ein weisses, in heissem Wasser unlösliches Salz. **Kupfersulfat** fällt das Kupfersalz als voluminöse, unlösliche, grüne Masse, welche bei der Analyse ergab:

$(C_{15}H_{13}N_2O_5)_2Cu$. Ber. Cu 10.54. Gef. 10.50.

Die Ausbeute an Anilidomalonanilsäure betrug nur 4.5 g aus 20 g dioxyweinsaurem Natrium, während die Hauptmenge des letztgenannten Körpers bei der Reaction in Anilidomalonsäure verwandelt wurde. Auch gelang es in keiner Weise, durch Aenderung der Anilinmenge und der sonstigen Reactionsverhältnisse diese geringe Ausbeute zu verbessern.

Wie der Versuch zeigte, entsteht beim Schütteln der Anilidomalonsäure mit Anilin in wässriger Lösung lediglich das Anilinsalz dieser Säure, nicht aber die Anilidomalonanilsäure, sodass also bei der oben beschriebenen Herstellung der letzteren Verbindung nicht etwa deren Entstehung aus primär gebildeter Anilidomalonsäure angenommen werden kann.

Dass in dem Körper vom Schmp. 157° thatsächlich Anilidomalonanilsäure vorliegt, wurde durch die im Folgenden beschriebene Zersetzung desselben unter Bildung von Kohlensäure und Anilidoessigsäureanilid mit Sicherheit nachgewiesen.

Anilidoessigsäureanilid, $C_6H_5 . NH . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$.

Die Anilidomalonanilsäure zeigt eine grosse Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien selbst in der Siedehitze. Durch längeres Kochen mit 25-procentiger Salzsäure wird sie unter Abspaltung von Anilin und Kohlensäure zersetzt. Ein Theil der Substanz wird in Anilidoessigsäureanilid verwandelt, welches beim Erkalten der sauren Lösung als salzsaures Salz auskrystallisirt. Dieselbe Umwandlung vollzieht sich beim Erhitzen der Anilidomalonanilsäure ohne Lösungsmittel über ihren Schmelzpunkt. Eine fast quantitative Ueberführung der Anilidomalonanilsäure in Anilidoessigsäureanilid lässt sich bequem auf folgende Weise erzielen. Die Anilidomalonanilsäure wird mit der zehnfachen Menge Wasser übergossen und unter Umschütteln langsam das gleiche Volum concentrirter Schwefelsäure zufliessen gelassen. Die dadurch hervorgerufene Erhitzung bewirkt Auflösung der Substanz unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung. Man lässt die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbade stehen, wobei fortwährende Kohlensäureabspaltung beobachtet wird. Nach einigen Minuten scheidet sich plötzlich eine schwerlösliche Masse ab, welche aus dem Sulfat des Anilidoessig-

säureanilids besteht. Man giesst nun in Wasser, wobei der ganze Niederschlag in Lösung gehen muss, neutralisirt unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit Natronlauge und krystallisirt die entstandene Fällung aus viel siedendem Wasser um. Das Reactionsproduct wird so in voluminösen, weichen, rein weissen Nädelchen vom Schmp. 113° erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.34, H 6.19, N 12.39.
Gef. » 74.23, » 6.40, » 12.11.

Das Anilidoessigsäureanilid wurde zuerst von Wilm und Wischin[1]), später von Meyer[2]) beschrieben. Die Beschreibung der Verbindung stimmt mit meinen Beobachtungen vollkommen überein, nur ist der Schmp. um 2° niedriger, bei 110—111° angegeben worden.

Es sind nunmehr die folgenden Verbindungen bekannt:

Anilidomalonsäure, Schmp. 121° (Blank l. c. 115°).
Anilidomalonsäureäthylester, Schmp. 44—45°[3]).
Anilidomalonanilsäure, Schmp. 157°.
Anilidomalonsäuredianilid, Schmp. 162°[4]).
Dianilidomalonsäureäthylester, Schmp. 117—118°[5]).

73. Arnold Reissert und J. Scherk: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf substituirte Nitrotoluole.

[Aus dem Pharmakolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an die vor Jahresfrist publicirten Versuche des Einen von uns[5]) über die Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole haben wir einige weitere Nitrotoluolderivate in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die folgenden Verbindungen wurden der Reaction unterworfen:

1. Nitro-*m*-xylol, ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$).
2. *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther, ($OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$).
3. *o*-Nitrophenylessigsäureäthylester.
4. *o*-Nitro-*p*-toluidin, ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

Während bei den unter 1 und 2 angeführten Substanzen die Condensation mit dem Oxalester in der früher[6]) beschriebenen Weise

[1]) Zeitschr. für Chem. 1868, 74. [2]) Diese Berichte 8, 1156.
[3]) R. Curtiss, Amer. Chem. Journ. 19, 691.
[4]) Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. 209, 231.
[5]) A. Reissert, diese Berichte 30, 1030. [6]) loc. cit.

verlief und zu den entsprechenden Nitrophenylbrenztraubensäuren führte, konnte bei dem Nitrotoluidin lediglich der Eintritt des Oxalesterrestes in die Amidogruppe erzielt werden. Es entstehen hier je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Körper, nämlich *m*-Nitro-*p*-toluidooxalsäure (Nitrotolyloxaminsäure) und Di-*m*-nitro-di-*p*-tolyloxamid.

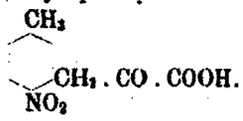
Der *o*-Nitrophenylessigsäureäthylester endlich reagirt gleichfalls mit Oxalester und Natriumäthylat, wie aus der beim Zusammenbringen der entsprechenden Reagentien eintretenden Färbung und der Entstehung eines sauren Reactionsproductes hervorgeht, doch konnte die entstehende Substanz wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht in einem zur näheren Untersuchung geeigneten Zustande gewonnen werden.

Die von dem Einen von uns (loc. cit.) beschriebenen Umwandlungen der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure wurden an dem aus dem Nitro-*m*-xylol gewonnenen Product von neuem studirt, und es zeigte sich dabei vollkommene Uebereinstimmung zwischen den beiden substituirten Phenylbrenztraubensäuren.

Experimenteller Theil.

1. *Oxalsäureäthylester und Nitro-m-xylol,* ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$).

o-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure,



92 g Natrium werden in 1840 g absoluten Alkohols gelöst, zu der abgekühlten Lösung 292 g Oxalsäureäthylester und 302 g Nitroxylol zugesetzt und das Gemisch in einer mit durchbohrtem Kork und capillarem Abzugsrohr versehenen Flasche im Thermostaten drei Tage lang auf annähernd 40° erwärmt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, beginnt das Gemisch sich roth zu färben, und nach Beendigung des Erwärmens besteht der Flascheninhalt aus einer dickflüssigen, dunkelrothen, undurchsichtigen Masse.

Unter vorsichtiger Vermeidung von Erwärmung, da die entstandene Säure in alkalischer Lösung sich leicht in ihre Componenten spaltet, wird dann die Flüssigkeit angesäuert und der Alkohol im Wasserbade ziemlich vollständig abgetrieben. Der Rückstand wird in Aether aufgenommen und die restirende Salzmasse nochmals ausgeäthert. — Da der Aether, zugleich mit der gebildeten *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure, auch das noch unverändert gebliebene Nitro-*m*-

xylol aufnimmt, so wird zur Trennung dieser beiden Producte die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge so lange durchgeschüttelt, bis sich die Natronlauge nur noch schwach roth färbt. Die vom Aether abgetrennte alkalische Flüssigkeit wird dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, wobei sich nur wenig Säure ausscheidet, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrt bald zu einer halbfesten Masse, welche durch nochmaliges Lösen in Natronlauge, Filtriren und Ansäuern gereinigt wird. Wird die alkalische Lösung der Säure sofort mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so erhält man ein dunkles Oel, das ausserordentlich schwer zum Erstarren gebracht werden kann. Der Rest der Säure wird aus den wässrigen Flüssigkeiten durch Ausäthern gewonnen, und zwar ist dasselbe so lange fortzusetzen, bis sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Alkali nur noch schwach roth färbt. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Falle 30 pCt. des angewandten Nitro-*m*-xylols. Aus dem von der Säure befreiten Aether wurden 100 g Nitro-*m*-xylol zurückgewonnen. Alle Versuche, die Ausbeute durch Aenderung der Temperatur, der Mengenverhältnisse, oder durch längere Einwirkungsdauer zu steigern, waren ohne Erfolg.

Um die *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure analysenrein zu erhalten, trocknet man sie zuerst auf Thontellern und krystallisirt sie dann mehrmals aus Eisessig um.

Man erhält so gelbe, kleine Krystalle, welche 1 Mol. Krystallessigsäure enthalten und dieselbe bei 100° verlieren.

$C_{10}H_9NO_5 + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 21.24. Gef. 20.35.
$C_{10}H_9NO_5$. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.27.
Gef. » 53.79, » 4.05, » 6.33.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 193°. In Wasser ist sie schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Chloroform, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Die Salze sind wenig charakteristisch, die Lösungen der Alkalisalze sind tief roth gefärbt. Die Färbung des Natriumsalzes ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 50000 erkennbar. Die Lösungen der Säure in Natriumcarbonat sind weit schwächer gefärbt. Eisenchlorid färbt die wässrigen Lösungen der Säure tief grün.

Die rothgelben Baryum- und Calcium-Salze sind in Wasser etwas schwerer löslich als die Alkalisalze. Von den Salzen der Schwermetalle zeichnet sich das Bleisalz durch seine schöne orangerothe Farbe aus. Das Kupfersalz erhält man in braunen, das Wismuthsalz in gelben, das Quecksilber- und Silber-Salz in gelbweissen Massen.

Dass der beschriebenen Verbindung die oben angegebene Constitution und nicht die der isomeren *p*-Nitrosäure zukommt, wurde

durch ihre weiter unten beschriebene Ueberführung in das methylirte Oxindol bewiesen.

Das Phenylhydrazon, $NO_2.C_7H_6.CH_2.C(N_2H.C_6H_5)COOH$, wird in der Weise dargestellt, dass man 2.23 g *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure in viel heissem Wasser löst, die Lösung mit 1.45 g (1 Mol.) salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit im Sieden erhält. Es fällt ein hellgelbes Oel aus, das beim Erkalten der Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, ist dagegen in Wasser und Ligroïn unlöslich. Zur Reinigung löst man das Hydrazon in Alkohol, filtrirt und setzt zu der kalten Lösung so lange Wasser hinzu, als die entstehende Trübung noch verschwindet. Nach einiger Zeit krystallisirt das Hydrazon in kleinen, gelben, harten Krystallen; es schmilzt bei 150° nach vorherigem Sintern unter Zersetzung.

$C_{16}H_{15}N_3O_4$. Ber. C 61.34, H 4.79, N 13.42.
Gef. » 61.06, » 4.92, » 13.13.

Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitro-m-methyl-phenylbrenztraubensäure.

o-Nitro-*m*-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)CN$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 8.92 g *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) in der zehnfachen Menge Wassers suspendirt, zu der siedenden Flüssigkeit 5.6 g Natriumnitrit (2 Mol.), in Wasser gelöst, langsam zugegeben und darauf, während die Lösung beständig im Sieden erhalten wird, 29.2 g zehnprocentiger Salzsäure zugetropft. Die *o*-Nitro-*m*-methyl-phenylbrenztraubensäure geht unter starker Kohlensäureentwickelung in Lösung. Nachdem alle Salzsäure zugesetzt ist, erhält man noch kurze Zeit im Sieden, filtrirt und lässt die Flüssigkeit erkalten. Innerhalb kurzer Zeit bildet sich ein aus schwach gelblich gefärbten Krystallen bestehender Niederschlag. Beim Ausäthern der wässrigen Lösung erhält man noch weitere Mengen derselben Substanz. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Reactionsproduct gereinigt. Der Schmelzpunkt ist nicht bestimmt. Der Körper schmilzt theilweise bei 78°, aber erst bei 120° verflüssigt er sich vollständig.

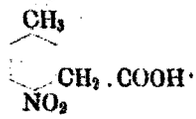
$C_8H_6N_2O_2$. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.
Gef. » 59.26, » 3.91, » 16.97.

Die Verbindung ist ebenso, wie dies von dem Einen von uns (loc. cit.) beim *o*-Nitrobenzonitril gefunden wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt eine intensiv blaue Lösung giebt.

Das Nitrotolunitril löst sich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas schwerer in Benzol. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird es unter Entwickelung von Ammoniak verseift.

Oxydation der o-Nitro-m-methylphenylbrenztraubensäure.

a) Mit Wasserstoffsuperoxyd.

o-Nitro-m-tolylessigsäure, 

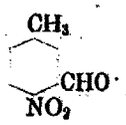
Die o-Nitro-m-methyl-phenylbrenztraubensäure wird in der Weise mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, dass man die Säure in der zwanzigfachen Menge zweiprocentiger Natronlauge löst und die alkalische Lösung so lange mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die rothe Lösung beinahe entfärbt ist. In nahezu quantitativer Ausbeute wird die o-Nitro-m-tolylessigsäure als Oxydationsproduct erhalten. Der alkalischen Lösung wird sie durch Ansäuern entzogen, und geringe in Lösung bleibende Mengen werden durch Aether extrahirt. Beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit macht sich eine starke Kohlensäureentwickelung bemerkbar. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$NO_2 . C_6H_3(CH_3) . CH_2 . CO . COOH + H_2O_2$$
$$= NO_2 . C_6H_3(CH_3) . CH_2 . COOH + CO_2 + H_2O.$$

$C_9H_9NO_4$. Ber. C 55.38, H 4.62, N 7.18.
Gef. » 55.56, » 4.82, » 7.09.

Gereinigt wird die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 149°. In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform löst sie sich leicht schon in der Kälte, etwas schwerer in Benzol. — Die Salze sind wenig charakteristisch. Die Salze des Natriums, Baryums, Calciums lösen sich leicht farblos in Wasser. Das grüne Kupfersalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich. Die Salze des Silbers, Quecksilbers und des Bleis werden in schwach gelb gefärbten Massen erhalten.

b) Mit Chromsäuregemisch.

o-Nitro-m-toluylaldehyd, 

Diese Oxydation wird folgendermaassen ausgeführt: 17.5 g Säure werden in Wasser suspendirt, mit 175 g 10-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierzu 16 g (entsprechend zwei Atomen Sauerstoff) Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zugegeben und durch das Gemisch so

lange Wasserdampf geleitet, bis das Destillat nicht mehr milchig getrübt ist. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der trüben Flüssigkeit prachtvolle, dünne, seidenglänzende Nadeln ab, welche einen angenehmen Geruch besitzen. Es ist der Aldehyd der *o*-Nitro-*m*-toluylsäure. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$NO_2 . C_6 H_3 (CH_3) . CH_3 . CO . COOH + 3O$$
$$= NO_2 . C_6 H_3 (CH_3) . COH + 2CO_2 + H_2O.$$

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 57.92, » 4.60, » 8.57.

Der Schmelzpunkt des Aldehyds liegt bei 61°. Er löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig. Mit Wasser erhitzt verflüssigt er sich zu einem Oel, das beim Erkalten wieder krystallisirt. Die Ausbeute ist eine geringe. Die angewandten 17.5 g *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure lieferten nicht mehr als 0.5 g *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd. Wendet man mehr als zwei Atome Sauerstoff auf ein Molekül *o*-Nitro-*m*-methylphenylbrenztraubensäure an, etwa die theoretische Menge von drei Atomen, so ist die Ausbeute eine noch schlechtere.

Die Hauptmenge der Säure ist in der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit in eine braunrothe, undefinirbare Masse verwandelt. Durch weitere Oxydation mit überschüssigem Kaliumbichromat und Schwefelsäure werden daraus geringe Mengen zweier Säuren erhalten. Die eine Säure, welche sich beim Erkalten der Lösung abscheidet, zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 217° und besitzt dieselben Lösungsverhältnisse wie die schon bekannte *o*-Nitrotoluylsäure, ($COOH : NO_2 : CH_3 : 1 : 2 : 5$), ist also jedenfalls mit dieser Säure, deren Schmp. bei 219° liegend angegeben wird, identisch.

Durch Ausäthern der Flüssigkeit erhält man die andere Säure. Sie lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wird daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 139° erhalten. Diese Verbindung besteht wahrscheinlich aus noch nicht vollständig reiner Nitrotolylessigsäure. Die geringe Menge der erhaltenen beiden Säuren gestattete nicht die genauere Untersuchung derselben.

o-Nitro-*m*-toluylaldehydphenylhydrazon,
$NO_2 . C_7H_6 . CH : N_2H . C_6H_5$.

Löst man 0.2 g *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd in sehr wenig Eisessig in der Kälte und giebt zu dieser Lösung einen Tropfen Phenylhydrazin, so krystallisirt nach kurzer Zeit aus der Lösung das Phenylhydrazon des *o*-Nitro-*m*-Toluylaldehyds in tiefrothen, glänzenden Nadeln, die

sich leicht aus wenig Eisessig umkrystallisiren lassen und bei 150° schmelzen. In Eisessig, Aceton und Alkohol ist das Hydrazon leicht löslich.

$C_{14}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.60.

Reduction der o-Nitro-m-tolylessigsäure mit Zinn und Salzsäure.

p-Methyl-oxindol,

10 g *o*-Nitro-*m*-tolylessigsäure werden in 200 g Wasser suspendirt und die Mischung mit 100 g 10-procentiger Salzsäure und der genügenden Menge granulirten Zinns versetzt. Darauf wird die Flüssigkeit am Rückflusskühler eine Stunde lang erwärmt, vom unveränderten Zinn abfiltrirt, zur Ausfällung des in Lösung gegangenen Zinns alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein krystallinischer, fast farbloser Körper, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln erhalten wird. Nach vorherigem Sintern schmilzt er bei 168°.

C_9H_9NO. Ber. C 73.47, H 6.12, N 9.52.
Gef. » 73.29, » 6.33, » 9.72.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. In alkalischen Flüssigkeiten löst sie sich leichter als in Wasser.

p-Methylacetyloxindol, C_6H_6 $\begin{matrix} CH_2 \\ > CO \\ N.COCH_3 \end{matrix}$.

5 g *p*-Methyloxindol werden mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche sich aus Wasser gut umkrystallisiren lässt und daraus in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 161°. In Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig ist der Körper leicht löslich, schwerer in Benzol und Chloroform.

$C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 70.07, » 5.95, » 7.50.

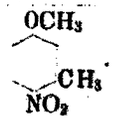
2. *Oxalsäureäthylester und p-Nitro-m-kresolmethyläther.*

Durch Nitriren von *m*-Kresol nach der Methode von Städel[1]) entstehen gleichzeitig zwei Mononitroproducte von der Constitution $OH : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$ und $OH : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$. Die erstere dieser Verbindungen haben wir gemeinsam nach Ueberführung in ihren

[1]) Ann. d. Chem. **217**, 51, **259**, 208: diese Berichte **22**, 215.

Methyläther, der Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat unterzogen, die zweite wurde von dem Einen von uns schon früher der gleichen Behandlung unterworfen; die dabei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Abhandlung kurz beschrieben.

p-Nitro-*m*-kresolmethyläther,

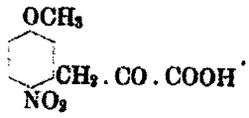


Diese Verbindung ist noch nicht beschrieben worden. Sie wurde dargestellt durch Ueberführung des Nitrokresols in sein Silbersalz und Digeriren des sorgfältig getrockneten Salzes mit Alkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl während 8 Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade.

Der Aether schmilzt bei 55° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man ihn in langen, glänzenden Nadeln.

$C_8H_9NO_3$. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.
Gef. » 57.13, » 5.38, » 8.43.

o-Nitro-*m*-methoxy-phenylbrenztraubensäure,



Die Condensation des Nitrokresolmethyläthers mit Oxalsäureäthylester wurde mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung vorgenommen.

3.4 g alkoholfreies Natriumäthylat werden in 34 g völlig wasserfreien Aethers suspendirt und hierzu 7.3 g Oxalsäureäthylester unter fortwährendem Schütteln langsam zugegeben. Unter schwachem Erwärmen geht das Natriumäthylat zum grossen Theil in Lösung. Zu dieser Lösung werden 8.4 g *p*-Nitro-*m*-kresolmethyläther, in Aether gelöst, zugegeben. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur roth. Nach zwei Tagen ist die Reaction beendet, und es hat sich während dieser Zeit ein rothes Natriumsalz ziemlich reichlich in der ätherischen Flüssigkeit abgeschieden. Um die Säure hieraus zu gewinnen, giebt man Wasser zu der Lösung und trennt die wässerige Flüssigkeit, welche das Natriumsalz gelöst enthält, vom Aether. Beim Ausäuern der alkalischen Lösung scheidet sich die gebildete Säure zum grössten Theil sofort in gelben Flocken ab. Aus dem Filtrat erhält man durch Ausäthern ein gelbes Oel, das bald erstarrt. Beide Portionen werden nach dem Trocknen auf Thontellern vorsichtig aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Man erhält

so die o-Nitro-m-methoxy-phenylbrenztraubensäure in kleinen, hellgelben Krystallen vom Schmp. 128°. Um die Säure analysenrein zu erhalten, krystallisirt man sie noch einmal aus Eisessig um und trocknet sie zuerst im Vacuum und dann im Trockenschranke bei 100°.

$C_{10}H_9NO_6$. Ber. C 50.21. H 3.77. N 5.86.
Gef. » 50.33. » 3.83, » 5.88.

Die o-Nitro-m-methoxy-phenylbrenztraubensäure löst sich leicht in Aether, Aceton, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform. In Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich.

Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv dunkelrother Farbe in Wasser, die Baryum- und Calcium-Salze sind nur schwach gelbroth gefärbt und auch leicht in Wasser löslich. Von den Salzen der Schwermetalle erhält man das Bleisalz in gelbrothen, das Quecksilbersalz und Silbersalz in weissen, das leicht lösliche Kupfersalz in grünen Massen.

3. Oxalsäureäthylester und o-Nitrophenylessigsäureäthylester.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, haben die Condensationsversuche zwischen Oxalester, Natriumäthylat und Nitrophenylessigester insofern nicht den gewünschten Erfolg gehabt, als das entstehende Condensationsproduct, dessen Lösung tief blau gefärbt ist, wegen seiner Zersetzlichkeit nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte. Es sei daher hier nur der bisher unbekannte

o-Nitrophenylessigsäureäthylester, $C_6H_4\begin{cases}CH_2 . COOC_2H_5\\NO_2\end{cases}$,

beschrieben. Die Nitrophenylessigsäure, deren wir bedurften, wurde nach dem Verfahren des Einen von uns[1]) durch Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Die Esterificirung geschah durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Aus wenig 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, wird der Ester in langen, spiessigen Nadeln vom Schmp. 69° erhalten. Er ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich.

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. C 57.42, H 5.26, N 6.70.
Gef. » 57.01, » 5.27, » 6.87.

4. Oxalsäureäthylester und o-Nitro-p-toluidin,
$(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4)$.

m-Nitro-p-tolyloxaminsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NH . CO . COOH\end{cases}$.

9.2 g Natrium (4 Mol.) werden in 180 g absoluten Alkohols gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen mit 29.2 g Oxalsäureäthyl-

[1]) A. Reissert, diese Berichte 30, 1043.

ester (2 Mol.) und 15.3 g *o*-Nitrotoluidin (1 Mol.), in Alkohol gelöst, versetzt. Die Mischung lässt man bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang stehen; nach Ablauf dieser Zeit hat sich ein hellgelbes Salz krystallinisch ausgeschieden, welches sich beim Umschütteln des Flascheninhalts noch vermehrt.

Dieses Salz wird abgesogen, in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Salzsäure angesäuert. Es fällt eine weisse, gelatinöse Masse aus, welche hartnäckig Wasser zurückhält. Die so gewonnene Nitrotolyloxaminsäure wird in der Weise gereinigt, dass man die Säure in heissem Alkohol löst, diese Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, das ausgeschiedene Ammoniaksalz nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol in wenig Wasser löst und die wässrige Lösung ansäuert. Die abgeschiedene Säure wird nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zuerst längere Zeit im Vacuum, dann im Trockenschranke bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 179°. In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht löslich, leichter löst sie sich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, sehr schwer dagegen in Benzol und Chloroform.

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.
Gef. » 48.31, » 3.84, » 12.34.

Von den Salzen dieser Säure ist das Natriumsalz das charakteristischste. Dasselbe wird auf die oben beschriebene Weise gewonnen und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weichen, hellgelb gefärbten Nadeln erhalten.

$C_9H_7N_2O_5Na$. Ber. Na 9.35. Gef. Na 9.16.

Um zu beweisen, dass die erhaltene Säure thatsächlich eine Oxaminsäure und keine nitrirte Brenztraubensäure ist, wurde *o*-Nitrotoluidin ohne Anwendung von Natriumäthylat mit der zehnfachen Menge Oxalsäureester am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht[1]). Das Reactionsgemisch wurde zur Verseifung des gebildeten Nitrotolyloxaminsäureesters mit Natronlauge alkalisch gemacht und aus dem Filtrat die freie Säure durch Ansäuern gewonnen. Die so erhaltene Säure scheidet sich, ebenso wie die nach dem ersten Verfahren erhaltene, in weissen, gelatinösen Massen ab, die hartnäckig Wasser zurückhalten. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 179°.

$C_9H_8N_2O_5$. Ber. C 48.21, H 3.57, N 12.50.
Gef. » 47.93, » 3.78, » 12.36.

Di-*m*-nitro-di-*p*-tolyloxamid.

$$(\overset{3}{NO_2})(\overset{4}{CH_3})C_6H_3.\overset{1}{NH}.CO.CO.\overset{1}{NH}.C_6H_3(\overset{4}{CH_3})(\overset{3}{NO_2}).$$

Werden bei der Condensation des *o*-Nitrotoluidins mit Oxalester auf 1 Molekül *o*-Nitrotoluidin 2 Moleküle Natriumäthylat und ein Molekül Oxalester angewendet, so erhält man neben der Nitrotolylox-

[1]) Vgl. R. Meyer, diese Berichte 29, 2640.

aminsäure in nicht unbedeutenden Mengen, aber immerhin noch als Nebenproduct, das Oxamid dieser Säure. Diese Condensation wird genau so ausgeführt, wie die erste, nur mit dem Unterschied, dass die Mischung im Thermostaten 24 Stunden lang auf 30° erwärmt wird. Das Natriumsalz der Nitrotolyloxaminsäure scheidet sich hierbei nicht krystallinisch, sondern in gelben, gallertartigen Massen ab. Zugleich bildet sich das Oxamid als gelbbrauner, fester Niederschlag. Zur Gewinnung des Oxamids verdünnt man die alkoholische Lösung mit Wasser, wobei das Natriumsalz in Lösung geht, das Oxamid ungelöst bleibt. Nach dem Absaugen und Trocknen krystallisirt man dann das Oxamid zweimal aus Eisessig um. Es ist darin sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln, die zu Krystallhäufchen vereinigt sind. Gegen Säure und Alkali verhält sich der Körper indifferent, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform ist das Oxamid entweder gar nicht oder ausserordentlich schwer löslich.

$C_{16}H_{14}N_4O_6$. Ber. C 53.63, H 3.91, N 15.64.
Gef. » 53.79, » 4.19, » 15.32.

74. Arnold Reissert: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrokresolmethyläther, ($OCH_3 : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 6$).

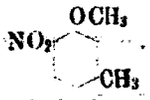
[Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Im Anschluss an die vorige Mittheilung sei hier in Kürze über das Ergebniss der Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf den Nitrokresolmethyläther von der oben angegebenen Stellung der Substituenten berichtet.

Die gewonnene *m*-Methoxy-*p*-nitro-phenylbrenztraubensäure schliesst sich in ihrem Verhalten, namentlich was die Färbung der Alkalisalze betrifft, vollkommen an die früher beschriebenen Säuren dieser selben Gruppe an.

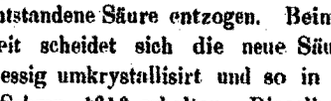
Bei diesen Versuchen hatte ich mich der Unterstützung meines Assistenten, Hrn. Dr. Michaels, zu erfreuen.

o-Nitro-*m*-Kresolmethyläther, 

Dieser Aether wurde in derselben Weise, wie in der vorigen Abhandlung für die isomere Verbindung beschrieben, aus dem Silbersalz des entsprechenden Nitrokresols mit Jodmethyl dargestellt. Aus wenig

Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt, stellt die Verbindung gelbliche Nädelchen vom Schmp. 51—52° dar.

p-Nitro-*m*-methoxy-phenylbrenztraubensäure,



16 g Nitrokresolmethyläther werden in absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit 29.2 g Oxalsäureäthylester und einer Auflösung von 9.2 g Natrium in 184 g absolutem Alkohol versetzt. Nach dreitägigem Erwärmen des Gemisches in einer geschlossenen Flasche auf 35—40° wird mit Salzsäure unter Vermeidung starker Erwärmung versetzt, bis die tiefrothe Färbung verschwindet, der Alkohol im Wasserbade abgetrieben, der Rückstand mit Aether extrahirt und der ätherischen Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge die entstandene Säure entzogen. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich die neue Säure ab. Sie wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt und so in kleinen hellgelben Kryställchen vom Schmp. 161° erhalten. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallessigsäure.

$C_{10}H_9NO_6 + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 20.07. Gef. 20.05.
$C_{10}H_9NO_6$. Ber. C 50.21, H 3.76, N 5.86.
Gef. » 50.37, » 4.07, » 5.74.

Aethylester. Die Methoxynitrophenylbrenztraubensäure geht schon beim Erhitzen mit Alkohol in den Ester über. Der letztere wurde daher erhalten, als ich versuchte, die Säure aus Alkohol umzukrystallisiren. Er bildet gelbliche kleine Krystalle vom Schmp. 142°.

$C_{12}H_{13}NO_6$. Ber. C 53.93, H 4.87, N 5.24.
Gef. » 53.42, » 5.12, » 5.79.

Phenylhydrazon. Aequimolekulare Mengen der Säure und von Phenylhydrazin werden in Eisessig gelöst und das Gemisch eine halbe Stunde gekocht. Das durch Wasser ausgeschiedene Reactionsproduct wird zur Reinigung mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und so in gelben Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

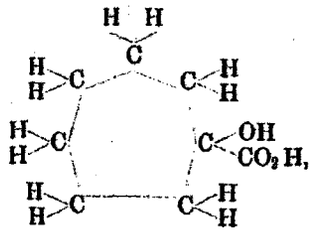
$C_{16}H_{15}N_3O_5$. Ber. N 12.76. Gef. N 12.40.

75. Eduard Buchner und Andreas Jacobi: Ueber Derivate des Cycloheptans.

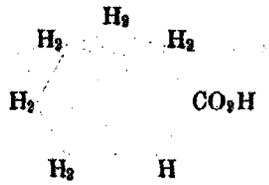
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Oxysuberancarbonsäure oder Suberylglykolsäure



welche nach A. Spiegel[1]) durch Blausäureaddition an Suberon und nachfolgende Verseifung des Cyanhydrins erhalten wird, lässt sich auf dem Wege über die Chlorsuberancarbonsäure in Suberencarbonsäure, $C_8H_{12}O_2$, überführen, welche ein in Wasser sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 51—52° vorstellt und als ungesättigte Säure in Sodalösung von Permanganat momentan oxydirt wird. Anlagerung von Wasserstoff durch Natrium in siedender Amylalkohollösung liefert weiter eine ölige, gesättigte Säure, offenbar die Suberancarbonsäure Spiegel's, von welcher wir vorläufig nur den Schmelzpunkt des zugehörigen Amids, 193—194°, festgestellt haben. Gleich dem Suberon selbst giebt auch die letzterwähnte Säure bei der Oxydation mit Salpetersäure Pimelinsäure[2]); gleich dem Suberon[3]) wird also auch der Suberancarbonsäure und folglich den Zwischenproducten ein siebengliedriger Kohlenstoffring zu Grunde liegen. Die Suberencarbonsäure ist demnach als Δ^1-Cycloheptenmethylsäure



zu betrachten.

Auffallend erscheint die Aehnlichkeit der Suberencarbonsäure mit der von Einhorn und Willstätter[4]) als Δ^1-1.4-Aethylcyclo-

[1]) Ann. d. Chem. 211, 117; vergl. E. Buchner, diese Berichte 30, 1949.

[2]) Spiegel, a. a. O.

[3]) W. Markownikoff, diese Berichte 27, Ref. 48; Journ. für prakt. Chem. [2] 49, 434; J. Wislicenus und H. Mager, Ann. d. Chem. 275, 361.

[4]) Ann. d. Chem. 280, 136.

pentencarbonsäure beschriebenen, isomeren Substanz vom Schmp. 47—50°, einem Abbauproduct des Anhydroecgonins, welches nach seinen Entdeckern die Doppelbindung benachbart zur Carboxylgruppe besitzt, ebenso wie die Suberencarbonsäure. Ja, auch das Amid der zugehörigen perhydrirten Säure von E. und W., das 1.4-Aethylcyclopentancarbonsäureamid, zeigt einen ähnlichen Schmelzpunkt, wie unser Suberancarbonsäureamid; es schmilzt nämlich, kurz vorher erweichend, bei 195°.

Noch in einem weiteren Punkte zeigen sich nahe Beziehungen zwischen unseren Cycloheptanderivaten und der sogenannten Aethylcyclopentencarbonsäure, deren Constitution E. und W. unseres Wissens nicht direct bewiesen haben. Die letztere Verbindung wird mittels Natriumamalgam aus *p*-Methylendihydrobenzoësäure gewonnen, welche nach den Versuchen von Einhorn und Tahara[1]) anderseits auf dem Wege über das Dihydrobromid in *p*-Toluylsäure übergeführt werden kann. Nun liefert auch die Suberylglykolsäure diese charakteristische *p*-Methylbenzoësäure. Beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure entweichen nämlich neben Kohlenoxyd, das sein Entstehen jedenfalls der Rückbildung von Suberon verdankt, Ströme von Schwefeldioxyd, wie schon Spiegel[2]) beobachtete. Schliesslich kann man mit Wasserdampf ein Gemenge farbloser, sich krystallinisch ausscheidender Säuren übertreiben, welche von alkalischem Permanganat nicht angegriffen werden; es gelingt leicht, daraus eine schwerer lösliche Säure zu isoliren, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist kleine Prismen vom Schmp. 176—179° bildet. Dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht beim Zumischen reiner *p*-Toluylsäure von Kahlbaum; es ist demnach kaum zweifelhaft, dass *p*-Toluylsäure vorliegt.

Trotz dieser grossen Uebereinstimmung scheinen aber Suberencarbonsäure und die Δ^1-1.4-Aethylcyclopentencarbonsäure doch nicht identisch zu sein; denn erstere liefert mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt ein Amid vom Schmp. 125—126°, während das Amid der Säure von Einhorn und Willstätter bei 134—135° schmilzt[3]).

Die weitere Untersuchung wird sicheren Aufschluss bringen.

Salze der Oxysuberancarbonsäure (1.1-Oxycycloheptanmethylsäure).

Natriumsalz. Die Säure wird in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge versetzt und die Abscheidung aus 80-pro-

[1]) Diese Berichte 26, 331. [2]) A. a. O.
[3]) A. a. O. S. 140.

centigem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Blättchen, in Wasser und insbesondere in Natronlauge nicht allzu leicht löslich. Enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 150° entweichen.

$C_8H_{13}O_3Na + 2aq$. Ber. H_2O 16.66. Gef. H_2O 16.98.

$C_8H_{13}O_3Na$. Ber. Na 12.77. Gef. Na 13.04, 13.01.

Calciumsalz. Die concentrirte ammoniakalische Lösung der Säure wird durch Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag in wenig heissem Wasser gelöst und im Vacuum eingedampft; das lufttrockne Salz enthält 6 Moleküle Wasser, die bei 150° ausgetrieben werden.

$(C_8H_{13}O_3)_2Ca + 6aq$. Ber. H_2O 23.37. Gef. H_2O 23.27.

$(C_8H_{13}O_3)_2Ca$. Ber. Ca 11.30. Gef. Ca 11.10.

Baryumsalz. Wie das Kalksalz hergestellt, enthält es lufttrocken auch 6 Moleküle Wasser, die bei 150° entweichen.

$(C_8H_{13}O_3)_2Ba + 6aq$. Ber. H_2O 19.32. Gef. H_2O 19.07.

$(C_8H_{13}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 30.38. Gef. Ba 30.30.

Bleisalz. Ist schwerlöslich und scheidet sich aus sehr viel kochendem Wasser beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, glänzenden Nadeln aus, die lufttrocken $^1/_2$ Molekül Wasser enthalten und bei 150° wasserfrei werden.

$(C_8H_{13}O_3)_2Pb + {}^1/_2aq$. Ber. H_2O 1.70. Gef. 1.50.

$(C_8H_{13}O_3)_2Pb$. Ber. Pb 39.74. Gef. Pb 39.53.

Silbersalz. Scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammonsalzlösung als käsiger, farbloser Niederschlag aus; wurde zur Analyse in Wasser unter kurzem Aufkochen gelöst und u langen, glänzenden, wasserfreien Nadeln erhalten. Im Vacuum getrocknet.

$(C_8H_{13}O_3)Ag$. Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 40.70.

Suberencarbonsäure (Δ^1-Cycloheptenmethylsäure).

Erhitzt man Oxysuberancarbonsäure im Einschmelzrohr mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Salzsäure eine Stunde auf 120—125°, so resultirt ein dickflüssiges, allmählich erstarrendes Oel, das die Chlorsuberancarbonsäure repräsentirt, aber noch nicht untersucht ist. Kochen mit wässriger Natronlauge oder mit alkoholischem Kali führt unter Salzsäureabspaltung zur Suberencarbonsäure, die mit Wasserdampf flüchtig und auch in heissem Wasser sehr schwer löslich ist. Wird aus kochendem, 15-procentigem Sprit in winzigen, aber wohlausgebildeten, glänzenden Täfelchen erhalten. Schmp. 51—53°, während Spiegel 53—54° beobachtet hat. Bisher ist es trotz vieler Versuche nicht gelungen, die Ausbeute auf mehr als 20 pCt. von der Oxysuberancarbonsäure zu steigern; letztere spaltet

wahrscheinlich als α-Oxysäure beim Erhitzen mit Salzsäure theilweise Ameisensäure ab, unter Rückbildung von Suberon. Die Verbrennung giebt nur beim Mischen mit Bleichromat richtige Zahlen.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.58, H 8.57.
Gef. » 68.46, » 8.87.

76. Eduard Buchner und Ferdinand Lingg: Ueber β-Isophenylessigsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

In den Mutterlaugen vom Pseudophenylacetamid, erhalten durch Behandeln des Einwirkungsproductes von Diazoessigester auf Benzol mit wässrigem Ammoniak[1]), hat der Eine von uns geringe Mengen eines zweiten Amids vom Schmp. 98° festgestellt. Es ist nun gelungen, durch Umlagerung von Pseudophenylessigester zu dem zugehörigen Ester zu kommen. Erhitzt man nämlich im Vacuum fractionirten Pseudophenylessigester im evacuirten Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150°, so entsteht ein Product, aus welchem durch Wasserdampf ein neuer Ester übergetrieben werden kann, während ein harziges, polymerisirtes Oel zurückbleibt. Die neue, fast farblose Verbindung zeigt im Vacuum constanten Siedepunkt, wird in Sodalösung suspendirt von Permanganat momentan angegriffen, liefert aber mit concentrirter Schwefelsäure statt der charakteristischen Farbenreaction des Pseudophenylessigesters nur geringe Gelbfärbung. Dieses Verhalten erklärt auch, warum die Farbenreaction des Pseudoesters bei den ersten Versuchen damit[2]) nicht aufgefunden wurde; denn damals wurde der Ester bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Die Verseifung durch Natriumäthylat und etwas Wasser oder durch alkoholisches Kali führt zur zugehörigen Säure vom Schmp. 55—56°, deren Amid bei 98° schmilzt.

Auch diese Reihe von Substanzen ist isomer mit Phenyl- und Pseudophenyl-Essigsäure und deren entsprechenden Derivaten. In welchen Beziehungen sie zur früher beschriebenen Isophenylessigsäure, Schmp. 71°[3]), steht, welche nunmehr als α-Isophenylessigsäure bezeichnet werden soll, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Wir hoffen darüber, da die Behandlung der Säuren mit Alkalien bisher

[1]) Diese Berichte 30, 634.
[2]) Curtius und Buchner, diese Berichte 18, 2379.
[3]) Diese Berichte 30, 635.

keinen Aufschluss gegeben hat, durch Brom- und Bromwasserstoff-Anlagerung Anhaltspunkte zu gewinnen.

β-Isophenylessigsäureäthylester.

Die Darstellung ist oben beschrieben. Oel. Sdp. 115° bei 15 mm.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.18, H 7.32.
Gef. » 72.77, 72.91, » 7.60, 7.46.

Molekulargewichtsbestimmung nach A. W. Hofmann im siedenden Anilin.
$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. Mol. 164. Gef. Mol. 179.

β-Isophenylessigsäure.

Beim Eintragen des Natrium- oder Kalium-Salzes in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure scheidet sich die Säure als farbloses, krystallinisches Pulver aus, das am besten durch Ueberführung in das Amid und Verseifung desselben gereinigt wird. In Wasser sehr schwer löslich. Schmp. 55—56°. Wird in Sodalösung von Permanganat momentan oxydirt.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.60, H 5.88.
Gef. » 70.55, 70.60, » 6.10, 6.13.

Titration. 0.1205 g brauchten ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 8.9.
Ber. » $^1/_{10}$ » 8.9.

Natriumsalz. Erhalten aus dem Ester durch Zusatz von Natriumäthylat und etwas Wasser[1]); mit Alkohol mehrmals ausgewaschen, im Vacuum getrocknet.

$C_8H_7O_2Na$. Ber. Na 14.55. Gef. Na 14.49, 14.44.

Silbersalz. Die Säure wurde mit Natronlauge neutralisirt und Silbernitrat zugegeben, der erhaltene ziemlich lichtempfindliche Niederschlag ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

$C_8H_7O_2Ag$. Ber. Ag 44.44. Gef. Ag 44.53, 44.58.

Amid. Aus der Säure mittels Phosphorpentachlorid und wässrigem Ammoniak hergestellt; bildet, aus viel kochendem Aether mehrmals umkrystallisirt, farblose Blättchen und schmilzt bei 98°. Durch kurzes Kochen mit wässriger Natronlauge und Ansäuern erhält man die Säure vom Schmp. 55—56° wieder zurück.

C_8H_9NO. Ber. C 71.12, H 6.67, N 10.36.
Gef. » 71.19, 71.24, » 6.84, 6.89, » 10.51, 10.68.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenollösung.

C_8H_9NO. Ber. 135. Gef. 118, 122, 119.

[1]) Verfahren nach W. Wislicenus, diese Berichte 25, 1884.

77. Hermann Thoms: Cholin und Trigonellin in den Samen von Strophanthus Kombé.

[Aus dem Pharmaceutisch-Chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März.)

Nachdem ich in den Samen von Strophanthus hispidus D. C. das Vorkommen der beiden Basen Cholin und Trigonellin festgestellt habe[1]), war es sehr wahrscheinlich gemacht, dass der Nachweis dieser Basen auch in anderen Strophanthus-Arten gelingen würde. Um eine Bestätigung dieser Annahme zu finden, habe ich eine kleine Menge der Samen von Strophanthus Kombé Oliv. nach der S. 273 des laufenden Jahrganges dieser Berichte beschriebenen Methode extrahirt. Es wurde, wie früher, mit Ammoniumsulfat eine Trennung des Strophanthins von den basischen Körpern und eine Abscheidung dieser aus schwefelsaurer Lösung mit Kaliumwismuthjodid bewirkt. Die Isolirung der Basen aus dem Niederschlag mit Silbercarbonat und die Trennung des salzsauren Basengemisches mit kaltem absolutem Alkohol geschah in der beschriebenen Weise.

Das Platinchloriddoppelsalz des alkohollöslichen Körpers gab beim Veraschen starken Geruch nach Trimethylamin:

0.036 g Sbst.: 0.0114 g Pt.

$$\left[N\begin{matrix}OC_2H_5\\(CH_3)_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 . PtCl_4. \quad \text{Ber. Pt 31.58. Gef. Pt 31.66.}$$

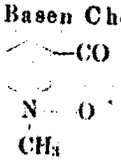
Das in absolutem Alkohol schwer lösliche salzsaure Salz schmolz nach dem Umkrystallisiren gegen 260°, gab beim Erhitzen Pyridingeruch und lieferte ein Goldchloriddoppelsalz, das, aus goldchloridhaltiger verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, grosse Krystallblätter darbot, die scharf bei 198° schmolzen.

0.0885 g Sbst.: 0.0363 g Au.

$$C_7H_7NO_2 . HCl + AuCl_3. \quad \text{Ber. Au 41.2. Gef. Au 41.02.}$$

Diese Angaben dürften für die Feststellung der Identität der beiden Basen mit Cholin und Trigonellin genügen, nachdem in der früheren Mittheilung eingehende Beweise für das Vorkommen dieser Basen in einer der Kombé-Species nahe verwandten Strophanthusart erbracht wurden.

Es sind also sowohl in den Samen von Strophanthus hispidus, wie auch in den Samen von Strophanthus Kombé neben Strophanthin die Basen Cholin und Trigonellin,



enthalten.

[1]) Diese Berichte 31, 271.

78. Arthur Rosenheim und Otto Liebknecht: Ueber alkylschwefligsaure Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar von A. Rosenheim.)

Seit der Auffindung der Strecker'schen Reaction[1]), nach der durch Einwirkung von Jodalkyl auf schwefligsaures Alkali bezw. Silber alkylsulfonsaures Alkali oder Alkylsulfonsäurealkylester entsteht, hat man ziemlich allgemein die frühere Betrachtungsweise der schwefligsauren Salze als Verbindungen einer symmetrisch constituirten Dihydroxylsäure $O:S<^{OH}_{OH}$ verlassen und sich für die den Alkylsulfonsäuren entsprechende asymmetrische Structur des Schwefligsäurehydrates $O_2 \vdots S<^{H}_{OH}$ entschieden.

Gestützt wurde diese Annahme noch dadurch, dass durch Einwirkung von Thionylchlorür oder Schwefelchlorür auf Aethylalkohol das seiner Bildungsweise nach unzweifelhaft symmetrisch constituirte Diäthylsulfit[2]) $O:S:(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 161°), ein Isomeres des Aethylsulfonsäureäthyläthers $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$ (Sdp. 213°) erhalten wurde, dessen directe Beziehung zu Salzen der schwefligen Säure in keinem Falle nachgewiesen werden konnte. Durch partielle Verseifung des Diäthylsulfites will Warlitz ein äthylschwefligsaures Kalium der Constitution $O:S<^{OK}_{OC_2H_5}$ dargestellt haben, das mit dem aus Kaliumsulfit erhaltenen äthylsulfonsauren Kalium nicht identisch war.

Dem Einwand gegen die aus diesen Beobachtungen gefolgerte Constitutionsanalogie der anorganischen Sulfite mit den alkylsulfonsauren Salzen, dass bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die schwefligsauren Salze sich primär symmetrisch constituirte Alkylsulfite bildeten, die erst bei der nothwendigen höheren Temperatur in die Sulfonsäuren sich umlagerten, begegneten Michaëlis und Landmann[3]), indem sie zeigten, dass Diäthylsulfit bis 180° eine derartige Umlagerung nicht erleidet, über dieser Temperatur aber sich in schweflige Säure und Aethyläther zersetzt. In ähnlicher Weise schlossen sie die Möglichkeit einer Umlagerung in Folge intermediärer Anlagerung von Jodalkyl an die schwefligsauren Salze aus.

Ein Uebergang der symmetrisch constituirten, vom vierwerthigen Schwefel sich ableitenden Körper in die vom sechswerthigen Schwefel gebildeten isomeren Alkylsulfonsäure-Verbindungen erschien also unmöglich und mithin

[1]) Ann. d. Chem. 148, 190.
[2]) Warlitz, Ann. d. Chem. 143, 72. [3]) Ann. d. Chem. 241, 150.

musste die Constitution der Metallsulfite derjenigen der Sulfonsäuren entsprechen.

Diese Folgerung wurde in der That durch eine Reihe weiterer Beobachtungen bestätigt. A. Röhrig[1]) sowie A. Schwicker[2]) wiesen die Existenz zweier isomerer Natriumkaliumsulfite nach, die nur mit der Annahme der asymmetrischen Structur vereinbar ist. Ostwald[3]) fand für das molekulare Leitvermögen der schwefligen Säure Werthe, die beweisen, dass eine einbasische Säure vorliegt, die in die Ionen H und HSO_3 zerfällt. K. Barth[4]) bestätigte diese Messungen und zeigte ferner, dass auch in den Lösungen der Alkalibisulfite der Wasserstoff sich nicht an der Ueberführung der Elektricität betheiligt und dass diese Körper die molekulare Leitfähigkeit neutraler einbasischer Salze zeigen.

Erscheint es nach allen diesen Thatsachen, denen sich leicht noch manche andere zufügen liessen — es sei nur an die Neigung der Sulfite, complexe Metallverbindungen und an das Verhalten der Bisulfite gegen Aldehyde erinnert — kaum noch zweifelhaft, dass die Structur der schwefligen Säure und ihrer Salze eine asymmetrische ist, so ist die Annahme sehr wenig befriedigend, dass die alkylschwefligsauren Salze, die sich in allen ihren Reactionen den Metallsulfiten sehr nahe anschliessen, in ihrer Constitution als symmetrische Derivate des vierwerthigen Schwefels sich vollständig von ihnen unterscheiden sollen. Es wurde von diesem Gesichtspunkte aus eine Untersuchung dieser bisher noch fast garnicht studirten Körpergruppe ausgeführt.

Verseifung von Diäthylsulfit.

Warlitz[5]) hat, wie schon oben erwähnt, angeblich durch partielle Verseifung von Diäthylsulfit äthylschwefligsaures Kalium erhalten. Er fügte zu diesem Zwecke zu einer abgewogenen Menge des Esters nach und nach anfänglich unter Abkühlung etwas mehr als die äquivalente Menge reinen, in der fünffachen Menge Wasser gelösten Kalis. Bei häufigem Umschütteln war nach einigen Tagen der anfangs obenauf schwimmende Aether verschwunden. Alsdann wurde die Lösung mit Kohlensäure übersättigt, durch freiwilliges Verdunsten im Vacuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 90-proc. Alkohol ausgezogen und nach Verdunsten des Alkohols bei gelinder Wärme aus absolutem Alkohol nochmals umkrystallisirt. Warlitz erhielt so eine sehr geringe Ausbeute eines in atlasglänzenden Schüppchen krystallisirenden Salzes, das in Wasser und 90-proc. Alkohol leicht

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 37, 250.
[2]) Diese Berichte 22, 1728.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 32, 314.
[4]) Zeitschr. für phys. Chem. 9, 176.
[5]) loc. cit

in absolutem Alkohol schwer löslich war und nach einiger Zeit im trocknen Zustande nach Aethylsulfid roch. Er spricht den Körper als äthylschwefligsaures Kalium an und erhält bei der quantitativen Analyse Werthe, die auf die Formel dieses Salzes stimmen. Er giebt ferner eine Reihe qualitativer Reactionen an, auf die weiterhin zurückzukommen ist, und hebt unter Anderem hervor, »dass bei der geringen Menge des erhaltenen Salzes sich durch den Geruch nicht deutlich feststellen liess, ob beim Erhitzen einer wässrigen Lösung mit Salzsäure schweflige Säure frei wird«. Auf Grund dieser Arbeit von Warlitz, der einzigen bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Veröffentlichung, ist die Beschreibung dieses wegen seiner Isomerie mit den Sulfonsäuresalzen und für die Constitution der schwefligen Säure so interessanten Salzes selbst in die elementaren Lehrbücher übergegangen.

Bei der Wiederholung dieser Versuche wurden wesentlich andere Ergebnisse erhalten, als sie Warlitz beschrieben hat. Das Diäthylsulfit wurde nach seinen Angaben aus S_2Cl_2 und ganz absolutem Aethylalkohol dargestellt und in guter Ausbeute mit dem scharfen Sdp. 161.3° erhalten.

Bei dem Versuche, gewogene Mengen des Esters mit äquivalenten Mengen 20-procentiger Kalilauge in der Kälte zu verseifen, wurde zunächst gar keine Einwirkung beobachtet. Trotz mehrtägigen Schüttelns in einer Schüttelmaschine nahm die Menge des Esters in der immer noch stark alkalischen Flüssigkeit nicht ab. Erst nach ungefähr sechswöchentlichem Stehen in wohlverschlossenen Flaschen war eine Veränderung der Reactionsflüssigkeiten bemerkbar. Der nicht verseifte Ester schwamm nicht mehr oben auf, sondern hatte sich zu Boden gesetzt, die wässrige Lösung zeigte nur noch schwach alkalische Reaction und an den Wandungen der Flaschen hatten sich reichliche Mengen durchsichtiger Krystalle angesetzt. Diese erwiesen sich als neutrales Kaliumsulfat; die wässrige Lösung entwickelte beim Behandeln mit Mineralsäuren schweflige Säure, enthielt also ein schwefligsaures Salz. Sie wurde vom überschüssigen Ester getrennt, mit Kohlensäure übersättigt, eingedunstet und der Rückstand mit 90-procentigem Alkohol behandelt. Aus diesem krystallisirten reichliche Mengen eines Salzes in atlasglänzenden Schuppen aus, dessen äussere Eigenschaften und Reactionen ganz mit den von Warlitz gegebenen Beschreibungen übereinstimmten. Im trocknen Rohre erhitzt, schmolz es zunächst und zersetzte sich dann plötzlich unter starker Kohleabscheidung und Entwickelung geringer Mengen Merkaptan. Beim Erhitzen mit trocknem Cyankalium trat starker Isonitrilgeruch, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren jedoch keine Entwickelung von schwefliger Säure auf. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte die Abscheidung eines Oeles, in der Hitze

unter vollständiger Zersetzung und Verkohlung die Entwickelung von schwefliger Säure.

Alle diese Reactionen sind nun typisch für die alkylsulfonsauren Salze, und der vorliegende Körper erwies sich als vollständig identisch mit äthylsulfonsaurem Kalium, das nach F. Mayer's Angaben[1]) direct aus äthylschwefelsaurem Kalium und Kaliumsulfit dargestellt wurde. Es war also aus dem unzweifelhaft symmetrisch constituirten Derivat des vierwerthigen Schwefels, dem Diäthylsulfit $SO = (OC_2H_5)_2$ — seine Bildung aus Thionylchlorid oder Schwefelchlorür und Alkohol beweist diese Constitution —, ein ebenso unzweifelhaft asymmetrisch constituirtes Derivat des sechswerthigen Schwefels, äthylsulfonsaures Salz, entstanden.

Die Einwirkung von Alkali auf das Diäthylsulfit ist mithin keine blosse Verseifung, sondern eine wesentlich complexere Reaction, eine Annahme, die auch durch den ausserordentlich langsamen Verlauf bestätigt wird. Auch durch Umänderung der Reactionsbedingungen gelang es nicht, vom Diäthylsulfit zu äthylschwefligsaurem Salze zu gelangen. 20-procentige Kalilauge führte nach ungefähr 36-stündigem Kochen, 50-procentige in etwas kürzerer Zeit, und alkoholische Kalilauge innerhalb einer Stunde zu einer vollständigen Zersetzung des angewendeten Diäthylsulfites unter Bildung von schwefligsaurem Alkali.

Aethylschwefligsaures Alkali.

E. Szarvasy erhielt durch Einleiten von trockner schwefliger Säure bis zur Sättigung in eine Suspension von Magnesiummethylat in Methylalkohol einen amorphen weissen Körper, dessen Analyse und Reactionen erwiesen, dass das methylschwefligsaure Magnesium, $Mg = (O.SO.OCH_3)_2$, vorliege.

Durch Modification dieser Darstellungsmethode gelang es, die alkylschwefligsauren Alkalisalze zu gewinnen. In 100 g absolutem, mehrfach über Kalk destillirtem Aethylalkohol wurden 10 g metallisches Natrium bezw. Kalium gelöst, und in die in einer Kältemischung gut gekühlte Lösung des Alkoholates 1 Aequivalent trocknes Schwefligsäureanhydrid eingeleitet (27.8 bezw. 16.4 g). War ungefähr ein Viertel der nothwendigen Schwefligsäuremenge absorbirt, so begann bei Einhaltung der angegebenen Concentration die Ausscheidung glänzender schuppenartiger Blättchen, die derart zunahm, dass gegen Ende der Reaction die ganze Masse einen Krystallbrei darstellte. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure ist ebenso wie die Erwärmung der Lösung, entgegen den von Szarvasy bei Magnesiumsulfit ge-

[1]) Diese Berichte 23, 909.
[2]) Diese Berichte 30, 1836.

machten Erfahrungen, sorgfältigst zu vermeiden, da sonst sofortige Zersetzung des alkylschwefligsauren Salzes in saures Alkalisulfit eintritt.

Die Krystalle hielten sich in der geruchlosen alkoholischen Lauge mehrere Tage lang unverändert; wurden jedoch die Salze abgesaugt, so trat beim Kaliumsalz sofort, beim Natriumsalz nach ungefähr einer Stunde vollständige Zersetzung unter starker Abgabe von schwefliger Säure ein. Zur Analyse wurde das Natriumsalz schnell abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und etwas Aether gewaschen, schnell auf Thon getrocknet und abgewogen. Das Kaliumsalz, das aus sehr feinen Blättchen bestand, verstopfte jedes Saugfilter und wurde deshalb durch Ausgiessen auf grosse Thonflächen getrocknet, konnte aber seiner grossen Zersetzlichkeit halber nicht in analysirfähigem Zustande gewonnen werden. Die Analyse des noch etwas feuchten Natriumsalzes ergab:

Berechnet für $C_2H_5SO_3Na$:	Na 17.42 pCt.,	S 24.24 pCt.
Erhalten im feuchten Salze:	» 15.66, 15.79 pCt.,	» 21.75 »
Umgerechnet auf 100 pCt.:	» 17.45, 17.59 »	» 24.23 »

Methylschwefligsaures Alkali.

In ganz analoger Weise, wie die äthylschwefligsauren Salze wurde das methylschwefligsaure Natrium unter Anwendung ganz reinen acetonfreien Methylalkohols erhalten. Das Kaliumsalz macht wegen der eintretenden Verharzung bei der Darstellung des Kaliummethylates grössere Schwierigkeiten, ist naturgemäss aber auch auf gleichem Wege darstellbar.

Das methylschwefligsaure Natrium ist von ausserordentlich viel grösserer Beständigkeit, als die entsprechende Aethylverbindung. Abgesaugt, mit Aether gewaschen und gut getrocknet, hält es sich, wohl verschlossen, wochenlang unter nur sehr geringer Abgabe von schwefliger Säure. Seine Analyse ergab:

CH_3SO_3Na. Ber. Na 19.49, S 27.12.
Gef. » 19.83, » 26.59.

Wie nach der schon so grossen Unbeständigkeit der äthylschwefligsauren Salze vorauszusehen war, gelang es nicht, die entsprechenden Derivate der höheren Alkohole zu isoliren. Schon der Propyl- und Amyl-Rest haben zu stark elektronegative Eigenschaften, und so trat bei den analogen Versuchen mit Alkali-Propylat und -Amylat stets sofortige Zersetzung unter Bildung von Alkalisulfit ein. Ebenso vergeblich verlief der Versuch, phenolschwefligsaures Alkali aus Phenolnatrium zu gewinnen.

Reactionen der alkylschwefligsauren Salze.

Sowohl die äthyl- wie die methyl-schwefligsauren Alkalien fallen aus den alkoholischen concentrirten Lösungen in atlasglänzenden

weissen Blättchen aus[1]); unter dem Mikroskope betrachtet, stellen sich die Natriumsalze, besonders die Methylverbindung, als sehr gut ausgebildete monokline Tafeln dar, die Kaliumsalze zeigen weniger deutliche Krystallformen. Die Aethylverbindungen sind in heissem absolutem Aethylalkohol ziemlich leicht, die Methylsalze in Methylalkohol sowohl in der Kälte wie in der Hitze sehr leicht löslich. Im Wasser lösen sich alle Verbindungen in grosser Menge, doch tritt dabei, wie weiter unten nachgewiesen wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur sofortige Zersetzung ein.

Folgende Reactionen unterscheiden die vorliegenden Verbindungen scharf von den alkylsulfonsauren Salzen und damit von den nach der Arbeit von Warlitz bisher als alkylschwefligsaure Salze betrachteten Verbindungen:

Reagens	Alkylschwefligsaure Salze	Alkylsulfonsaure Salze
Erhitzen im trocknen Rohr.	Zuerst Zersetzung ohne Schmelzen. Starke Entwickelung von Mercaptan. Keine Kohlenabscheidung. Rückstand: Alkalisulfid u. Polythionat.	Zuerst klare Schmelze, dann Zersetzung unter starker Kohlenabscheidung. Geringer Mercaptangeruch.
Trocknes Erhitzen mit Cyankalium.	Kein Isonitrilgeruch.	Starker Isonitrilgeruch.
Verdünnte Mineralsäuren.	Starke Entwickelung von Schwefligsäure.	Keine Einwirkung.
Concentr. Schwefelsäure.	Starke Schwefligsäure-Entwickelung. Keine Kohleabscheidung.	Abscheidung eines Oeles in der Kälte. Kohleabscheidung in der Wärme.
Jodlösung.	Wird entfärbt.	Keine Reaction.
Permanganatlösg.	Wird entfärbt.	Keine Reaction.

Diese Reactionen zeigen, dass die alkylschwefligsauren Salze im Gegensatz zu den alkylsulfonsauren Salzen sich vollständig wie Metallsulfite verhalten, und dass die bisher als alkylschwefligsaure Salze angesprochenen Körper in Wirklichkeit Sulfonate waren. Thatsächlich ist es auch nach dem Verhalten der Alkylsulfite in wässriger Lösung ganz unmöglich, sie nach der Methode von Warlitz zu erhalten.

[1]) Aethylschwefligsaures Natrium krystallisirte ein Mal bei langem Stehen aus einer äthylalkoholischen Suspension in Form grosser, sehr schön ausgebildeter, rhombischer Pyramiden mit ausgezeichneter Zwillingsbildung nach *P* aus. Das Salz verwitterte an der Luft unter Abgabe von Alkohol sofort, und war demnach als eine krystallalkoholhaltige Modification des Körpers anzusprechen.

Verhalten der alkylschwefligsauren Salze in wässriger Lösung.

Die Zersetzung der alkylschwefligsauren Salze in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur tritt, wie die Entwickelung von schwefliger Säure aus der anfangs geruchlosen Flüssigkeit zeigt, meist sehr schnell ein. Bei 0° gelöst, bleiben jedoch die Salze, vor allem die Methylsulfite, längere Zeit unverändert; es wurde deshalb die molekulare Leitfähigkeit des methylschwefligsauren Natriums bei dieser Temperatur bestimmt. Aus den erhaltenen Werthen μ_v^0 wurden, unter Anwendung des Temperaturcoëfficienten[1]), die Werthe μ_v^{25} annähernd berechnet; es konnte so die Einbasicität des Körpers bestätigt werden. Es wurden die folgenden Werthe erhalten:

v:	32	64	128	256	512	1024
μ^0 erhalten:	43.34	45.04	46.04	48.55	50.03	52.61
μ^{25} berechnet:	65.01	67.56	69.13	72.82	75.05	79.30

$$\Delta = \mu_{1024}^{25} - \mu_{32}^{25} = 14.29.$$

Bei höherer Temperatur tritt, wie ebenfalls durch die Leitfähigkeitsbestimmungen leicht zu beweisen war, vollständige Zersetzung ein, und zwar gingen die alkylschwefligsauren Salze sofort in Folge von Hydrolyse in Bisulfit über.

Methylschwefligsaures Natrium und das äthylschwefligsaure Salz ergaben dieselben Werthe, die fast genau mit der von H. Barth[2]) bestimmten Leitfähigkeit des Natriumbisulfites übereinstimmten. Nur in den höheren Verdünnungen trat rapide Zunahme in Folge von Oxydation der Sulfite zu Sulfaten ein, ein Uebelstand, den Barth dadurch vermied, dass er in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete.

v	Methylschwefligsaures Natrium bei 25°	Aethylschwefligsaures Natrium bei 25°	$NaHSO_3$ Barth
16	73.21	75.54	—
32	78.85	79.66	80.09
64	83.02	83.12	84.7
128	88.67	87.06	88.7
256	92.86	91.68	92.5
512	100.19	97.56	95.8
1024	115.5	105.35	98.8

Constitution der Alkylsulfite.

Betrachtet man als erwiesen die symmetrische Structur des Diäthylsulfites, $O:S:(OC_2H_5)_2$, in Folge seiner Synthese aus Thionylchlorid und Alkohol, sowie die unsymmetrische Structur der Alkylsulfonate in Folge ihrer Entstehung aus Mercaptanen, so lassen sich

[1]) Ostwald, Lehrbuch 2, 698.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 9, 181.

aus den hier angegebenen Beobachtungen die folgenden Schlüsse auf die Constitution der Alkylsulfite ziehen:

1. Es finden Uebergänge von den symmetrischen Derivaten des vierwerthigen Schwefels zu den unsymmetrischen des sechswerthigen Schwefels statt. Diäthylsulfit ergab bei der Verseifung äthylsulfonsaures Salz. Mithin ist die Strecker'sche Reaction allein kein unanfechtbarer Beweis für die Constitutionsanalogie der Metallsulfite mit den Alkylsulfonaten.

2. Die ausserordentlich schwierige Verseifbarkeit des Diäthylsulfites spricht dafür, dass dieses nicht als ein Ester der schwefligen Säure zu betrachten ist.

3. Dieser Umstand, sowie die Entstehung der Alkylsulfite aus Alkalialkoholat und Schwefeldioxyd sprechen dafür, dass die Alkylsulfite als unsymmetrisch constituirte Derivate des sechswerthigen Schwefels aufzufassen sind. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass die Alkylsulfite in wässriger Lösung durch hydrolytische Spaltung in Alkalibisulfite übergehen, deren unsymmetrische Constitution als erwiesen zu betrachten ist.

In den Alkylsulfonaten und Alkylsulfiten liegen also zwei isomere Derivate des sechswertigen Schwefels vor. Da für die Alkylsulfonate die Constitution $O_2S<^{\text{Alkyl.}}_{\text{OR}}$ erwiesen ist, ergiebt sich für die Alkylsulfite, insofern man auf dem Boden der Structurchemie bleiben will, die Constitution $O_2S<^{\text{O}}_{\text{R.}}$. Alkyl.

Diese Structurformeln erklären die oben angegebenen Reactionsverschiedenheiten der beiden Körpergruppen sehr befriedigend; sie erklären ebenso die Unbeständigkeit der Alkylsulfite in wässriger Lösung, indem z. B. die äthylschwefligsauren Salze primär hydrolytisch gespalten werden:

$$O_2S<^{OC_2H_5}_{R} + H_2O = O_2S<^{OH}_{R} + C_2H_5 . OH.$$

Das Bisulfit-Molekül lagert sich dann um in $O_2S<^{OR}_{H}$ um und ionisirt zugleich in die beiden Ionen $O_2S<^{O}_{H}$ und R.

Bestätigt wurde diese Annahme ferner durch den Verlauf der

Einwirkung von Jodäthyl auf äthylschwefligsaures Natrium.

Frisch bereitetes äthylschwefligsaures Natrium wurde, in absolutem Alkohol suspendirt, im Einschlussrohre mit wechselnden Mengen Jodäthyl (1 bis 4 Moleküle) drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt war von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt, enthielt am

Geruche kenntliche geringe Mengen der Zersetzungsproducte der Alkylsulfite und war der Hauptsache nach mit einem Gemenge haarfeiner Nadeln angefüllt. Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol von geringen Mengen beigemengten Schwefels befreit und erwiesen sich als identisch mit einem Salze, das auf demselben Wege durch Einwirkung von Jodäthyl auf äthylsulfonsaures Natrium oder durch directe Einwirkung von Jodnatrium auf das Aethylsulfonat erhalten wurde. Es ist dies ein ausserordentlich beständiges Doppelsalz von 4 Molekülen Aethylsulfonat und 1 Molekül Jodalkali, das Strecker zuerst bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Alkalisulfite erhalten hatte. Die Analyse bestätigte dieses Resultat:

$4\,C_2H_5SO_3Na + NaJ$. Ber. Na 16.96, J 18.73.
Gef. » 16.75, 16.98, » 18.69, 18.85.

Unter der Einwirkung von Jodäthyl ist also das Alkylsulfit in Alkylsulfonat übergegangen. Ob hier eine directe Umlagerung von $O_2S{<}^{OC_2H_5}_{Na}$ in $O_2S{<}^{C_2H_5}_{ONa}$ vorliegt oder ob primär aus dem äthylschwefligsauren Kalium Aethylsulfonsäureäthylester entsteht, der dann secundär unter Einwirkung von Jodalkali in das Natriumsalz übergeht, liess sich bisher nicht entscheiden.

Zahlreiche Versuche, eine Umlagerung der Alkylsulfite in die entsprechenden Sulfonate ohne Zusatz von Jodalkyl zu erreichen, verliefen ergebnisslos.

Dürfte durch diese Versuche jedenfalls als erwiesen zu betrachten sein, dass die Alkylsulfite unsymmetrisch constituirte Derivate des sechswerthigen Schwefels sind, und werden durch die oben vorgeschlagene Structurformel die Reactionsverschiedenheiten der Alkylsulfite von den Sulfonaten auch hinreichend erklärt, so muss der Uebergang der Sulfite in die Sulfonate sowohl, wie die Entstehung von Aethylsulfonat bei der Verseifung von Diäthylsulfit vorläufig noch als unaufgeklärt bezeichnet werden.

Ebenso werden manche Erscheinungen bei rein anorganischen Verbindungen der schwefligen Säure, so die vollständige Verschiedenheit der anorganischen Sulfite von den Stickstoffsulfonsäuren, sowie die Beobachtung, dass die Amidosulfonsäure, nach der Structurformel das Amidderivat der schwefligen Säure, eine wesentlich stärkere Säure ist als diese[1]), eine Beobachtung, die im directen Widerspruch zu Ostwald's Affinitätsregeln steht, durch die structurelle Auffassung der Körper nicht vollständig erklärt. Ob man hier zu be-

[1]) J. Sakurai, Journ. chem. soc. 69, 1654.

friedigenderen Ergebnissen kommt, wenn man für diese Derivate des sechswerthigen Schwefels stereochemische Erklärungen sucht und ob solche überhaupt zulässig sind, darüber werden weitere Versuche Aufklärung zu bringen haben.

Wissenschaftl.-chemisches Laboratorium, Berlin N., 1. März 1898.

---

79. M. Scholtz: Einwirkung von o-Xylylenbromid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

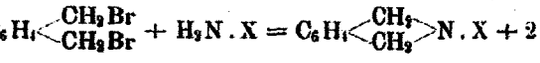
(Eingegangen am 26. Februar.)

Vor längerer Zeit untersuchte ich die Einwirkung von Ammoniak auf o-Xylylenbromid[1]) und fand, dass hierbei als erstes Reactionsproduct ein Ammoniumbromid der Formel

entsteht, welches bei weiterer Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur in eine Base $C_{16}H_{18}N_2$ übergeht. Neuerdings habe ich das Verhalten organischer Basen gegen o-Xylylenbromid einem Studium unterzogen und hierbei namentlich in Bezug auf die primären und secundären Amine einige bemerkenswerthe Beobachtungen gemacht.

o-Xylylenbromid und primäre Amine.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sich fünfgliedrige Stickstoff-Kohlenstoff-Ringe bilden und der grossen Reactionsfähigkeit des o-Xylylenbromids lässt sich vermuthen, dass dasselbe auf primäre Amine nach der Gleichung



einwirken werde, wo unter X ein beliebiges organisches Radical zu verstehen ist. Es würde demnach diese Reaction zur Bildung von am Stickstoff substituirten Derivaten des Dihydroisoindols oder Xylylenimins führen. Die Bildung derartiger Imine wurde zuerst von Ladenburg[2]) durch Destillation der entsprechenden Diaminchlorhydrate herbeigeführt. Die Reaction zwischen o-Xylylenbromid und Anilin

---

[1]) Diese Berichte 24, 2402.

[2]) Diese Berichte 18, 3100 und 20, 442.

verläuft in der angegebenen Richtung, es entsteht *N*-Phenyl-Dihydroisoindol:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \,.\, C_6H_5.$$

Eine merkwürdige Verschiedenheit vom Anilin zeigt aber das *o*-Toluidin. Dieses giebt mit *o*-Xylylenbromid kein Dihydroisoindolderivat, sondern es wirken 2 Mol. *o*-Toluidin auf 1 Mol. *o*-Xylylenbromid ein nach der Gleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + 2\,H_2N \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{matrix} + 2\,HBr.$$

Es lag nahe, das Ausbleiben der Ringschliessung, welche auch durch Aenderung des Mischungsverhältnisses der beiden Substanzen nicht herbeigeführt werden konnte, auf den Einfluss der der Amidogruppe benachbarten Methylgruppe zurückzuführen. War diese Annahme richtig, so musste die Ringschliessung bei *m*- und *p*-Toluidin ebenso leicht eintreten, wie beim Anilin. Das ist in der That der Fall: *m*- und *p*-Toluidin reagiren, in welchem Mengenverhältniss sie auch auf *o*-Xylylenbromid einwirken mögen, unter Bildung von *m*- bezw. *p*-Toluyl-Dihydroisoindol:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3.$$

Um nun zu erproben, ob hier thatsächlich ein Einfluss der Constitution auf die Ringbildung vorliegt, wurde ferner das Verhalten des asymmetrischen *m*-Xylidins, $C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3\ 1 \\ CH_3\ 3 \\ NH_2\ 4 \end{matrix}$, untersucht, welches, wie das *o*-Toluidin, nicht zur Ringschliessung führte, sondern zu dem Körper:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_3(CH_3)_2 \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Demnach liess sich erwarten, dass sich das Pseudo-Cumidin:

$$C_6H_2 < \begin{matrix} CH_3\ 1 \\ CH_3\ 3 \\ CH_3\ 4 \\ NH_2\ 6 \end{matrix}$$

ebenso verhalten würde. Dasselbe bildet in der That kein Isoindolderivat, sondern den Körper:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_3(CH_3)_3 \\ CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_3(CH_3)_3 \end{matrix}.$$

Es fallen demnach diese Erscheinungen unter das Kapitel der sterischen Hinderung chemischer Reactionen, und zwar erinnern sie an das von V. Meyer untersuchte Ausbleiben der Ester-

bildung bei *o*-*o*-substituirten Benzoësäuren bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure. Allerdings ist ein bemerkenswerther Unterschied zwischen dem Ausbleiben der Ringbildung in den besprochenen Fällen und dem Ausbleiben der Esterbildung vorhanden. Während nämlich nur solche aromatische Säuren der Esterificirung nicht zugänglich sind, welche zwei zur Carboxylgruppe orthoständige Substituenten besitzen, bleibt Ringschliessung schon aus, wenn nur ein der Amidogruppe benachbartes Wasserstoffatom durch ein organisches Radical vertreten ist.

Um auch solche aromatische Amidoverbindungen in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, welche nicht nur Alkyle als Substituenten besitzen, wurde ferner das Verhalten des *p*- und des *o*-Anisidins: $C_6H_4<^{NH_2}_{OCH_3}$ untersucht. Die Paraverbindung führt, wie vorauszusehen, zur Ringschliessung unter Bildung von

N-*p*-Anisidyldihydroisoindol: $C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N.C_6H_4.O.CH_3$.

Wirkt die methylirte Hydroxylgruppe in sterischer Hinsicht ebenso, wie ein Alkyl, so durfte das *o*-Anisidin eine analoge Verbindung nicht bilden.

Die Isolirung einer reinen Verbindung aus dem Reactionsproduct bereitete hier unerwartete Schwierigkeiten, und schliesslich stellte es sich heraus, dass allerdings ein Isoindolderivat nicht entstanden war, dass aber die Reaction auch nicht in dem Sinne verlaufen war, wie bei den oben erwähnten orthosubstituirten Amidoverbindungen. Es hatte vielmehr durch das *o*-Anisidin, trotzdem dasselbe im Ueberschuss angewandt wurde, nur Ersatz eines Bromatoms des Xylylenbromids stattgefunden, sodass die brombaltige Verbindung

$$C_6H_4<^{CH_2.NH.C_6H_4.O.CH_3}_{CH_2Br}$$

resultirte. Die Entstehung dieser Verbindung stimmt natürlich ebenfalls mit der dargelegten Anschauung über die Ursache des Ausbleibens der Ringbildung überein; es scheint sogar, als ob sie für das Eingreifen sterischer Verhältnisse in die Reaction noch beweisender wäre, als die bisher genannten Beispiele, denn bei der Einwirkung beispielsweise des *o*-Toluidins auf *o*-Xylylenbromid wäre es immerhin noch denkbar, dass die Neigung zur Ringschliessung wohl vorhanden ist, dass diese aber in Folge des sofort eintretenden Austausches der beiden Bromatome gegen Radicale nicht zu Stande kommen kann. Bei der aus *o*-Xylylenbromid und *o*-Anisidin entstehenden Verbindung aber kann das Ausbleiben der Ringbildung unter nochmaligem Austritt von Bromwasserstoff nur auf den störenden Einfluss des Orthosubstituenten zurückgeführt werden. Warum nicht auch das zweite Bromatom ersetzt wird, vermag ich vorläufig nicht zu erklären.

Vielleicht gelingt es, dasselbe durch energischere Einwirkung von *o*-Anisidin, vielleicht bei Anwendung höherer Temperatur, ebenfalls in Reaction zu bringen.

Aehnlich wie beim *o*-Anisidin liegen die Verhältnisse beim *α*-Naphtylamin. In Bezug auf die Veresterung der Naphtoësäuren hat V. Meyer[1]) nachgewiesen, dass der zweite Benzolkern des Naphtalins ebenso wirkt, wie ein Orthosubstituent, dass mithin in der Orthostellung zur Carboxylgruppe substituirte *α*-Naphtoësäuren durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificirt werden. Verhält sich der zweite Benzolkern des Naphtalins auch bei der Einwirkung von *α*-Naphtylamin auf *o*-Xylylenbromid wie ein Orthosubstituent, so darf hierbei Ringschliessung nicht erfolgen. Auch hier entstand aber weder ein Isoindolderivat, noch die erwartete Verbindung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . NH . C_{10}H_7 \\ CH_2 . NH . C_{10}H_7 \end{matrix},$$

sondern es trat, wie bei der Einwirkung von *o*-Anisidin, nur ein Bromatom in Reaction, was zur Bildung der Verbindung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . NH . C_{10}H_7 \\ CH_2 Br \end{matrix}$$

führte. Auch hier wirkt mithin der zweite Benzolkern wie ein Orthosubstituent, d. h. er verhindert die Ringschliessung.

Eine weitere Bestätigung des Einflusses der sterischen Verhältnisse auf die Ringbildung brachte das Verhalten des Benzylamins. Alle bisher untersuchten Verbindungen tragen die Amidogruppe direct am Benzolkern, auch die nicht in der Orthostellung substituirten aromatischen Amidokörper besitzen aber immerhin noch orthoständige Wasserstoffatome, welche einen hindernden Einfluss auf die Ringbildung ausüben können, wenn derselbe auch nicht so gross ist, dass die Ringschliessung ganz unterbleibt. Wenn daher ein Einfluss dieser Wasserstoffatome überhaupt vorhanden ist, so wird er sich höchstens durch eine Verzögerung der Reaction geltend machen können. Beim Benzylamin ist die Amidogruppe dem Einfluss des Benzolkerns entrückt, die Wasserstoffatome der Methylengruppe aber können wegen der freien Beweglichkeit des Methylenkohlenstoffs nicht den sterischen Einfluss ausüben, wie die durch die ringförmige Constitution des Benzols festgelegten Wasserstoffatome desselben. Dem entspricht vollkommen der Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Benzylamin auf *o*-Xylylenbromid. Dieselbe erfolgt nämlich, wie im experimentellen Theil beschrieben werden soll, viel energischer, als die der aromatischen Amidoverbindungen, besonders wie die der drei, zum Vergleich mit dem Benzylamin besonders geeigneten, ihm iso-

[1]) Diese Berichte 28, 182.

meren Toluidine und führt, wie nach den bisherigen Untersuchungen mit Sicherheit vorausgesehen werden konnte, zum *N*-Benzyl-Dihydroisoindol: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>N.CH_2.C_6H_5$.

Nach diesen Ergebnissen kann es kaum mehr zweifelhaft sein, dass hier ein specieller Fall des Einflusses der Constitution auf die Ringbildung vorliegt. Die Entscheidung der Frage, in wie weit auch andere Atomgruppen oder einzelne Elemente befähigt sind, die Ringschliessung zu verhindern, und wie sich di-orthosubstituirte Amidoverbindungen verhalten, bei denen eine weitere Erschwerung der Reaction zu erwarten ist, müssen weitere Untersuchungen lehren, schon jetzt aber lässt sich wohl mit Sicherheit vermuthen, dass diese zu dem Ergebniss führen werden, dass das Verhalten eines aromatischen primären Amins gegen *o*-Xylylenbromid geeignet ist, darüber Aufschluss zu geben, ob eine der beiden Orthostellungen der Amidogruppe substituirt ist oder nicht.

o-Xylylenbromid und secundäre Amine.

Die Entstehung des früher beschriebenen Dixylylenammoniumbromids aus *o*-Xylylenbromid und Ammoniak[1]) ist wohl dadurch zu erklären, dass sich zunächst ein Molekül Ammoniak mit einem Molekül Xylylenbromid unter Bildung von Dihydroisoindol vereinigt, dass aber die Reaction hierbei nicht stehen bleibt, sondern dass nunmehr ein zweites Molekül Xylylenbromid mit der secundären Base reagirt:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{smallmatrix} + NH_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>NH + 2\,HBr.$$

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>NH + \begin{smallmatrix}BrH_2C\\BrH_2C\end{smallmatrix}>C_6H_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>\underset{Br}{N}<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>C_6H_4 + HBr.$$

Wird der Vorgang durch diese beiden Gleichungen richtig wiedergegeben, so ist zu erwarten, dass *o*-Xylylenbromid auf secundäre Basen ganz allgemein unter Bildung eines Ammoniumbromids einwirken wird. Die Untersuchung hat indessen ergeben, dass die Entstehung eines Ammoniumbromids wohl in vielen Fällen erfolgt, dass zuweilen die Reaction aber auch einen anderen Verlauf nimmt.

Piperidin reagirt mit *o*-Xylylenbromid unter Bildung eines Körpers, der wohl als Xylylenpiperidoniumbromid bezeichnet werden kann:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{smallmatrix} + C_5H_{10}NH = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>\underset{Br}{N}<\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}>CH_2 + HBr.$$

[1]) Diese Berichte 24, 2402.

Es liegt also hier, wie im Dixylylenammoniumbromid, ein Körper vor, in welchem ein Stickstoffatom mit zwei zweiwerthigen Radicalen verbunden ist. In derselben Weise wirkt α-Xylylenbromid auf secundäre Amine mit aliphatischen Radicalen. So entsteht aus Xylylenbromid und Diäthylamin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\underset{\underset{Br}{\cdot}}{N}\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.,$$

aus Xylylenbromid und Diisobutylamin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\underset{\underset{Br}{\cdot}}{N}\left\langle\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right..$$

Obgleich das im experimentellen Theil beschriebene Verhalten dieser Verbindungen zeigt, dass hier echte Ammoniumverbindungen vorliegen, dass dieselben also nicht etwa: $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2Br\end{matrix}\right.$ u. s. w. formulirt werden dürfen, kann das Brom dennoch bei energischer Einwirkung secundärer Basen nochmals in Reaction gebracht werden. Die Ammoniumbromide werden am besten dargestellt, indem man Xylylenbromid in Chloroformlösung auf die secundären Amine wirken lässt, wobei die Reaction unter lebhafter Erwärmung vor sich geht. Doch führt sie, auch bei einem Ueberschuss des Amins, immer nur zur Bildung der Ammoniumbromide. Werden diese aber im geschlossenen Rohr mit secundären Aminen auf 200° erhitzt, so entstehen Basen, die sich vom Xylylenbromid durch Ersatz beider Bromatome durch Aminreste ableiten. So entsteht aus Xylylenpiperidoniumbromid und Piperidin:

Xylylendipiperidyl,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle\underset{\underset{Br}{\cdot}}{N}:C_5H_{10}+C_5H_{10}:NH=C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2.N:C_5H_{10}\end{matrix}\right.+HBr,$$

aus Xylylendiäthylammoniumbromid und Diäthylamin:

Xylylen-di-diäthylamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N(C_2H_5)_2\\CH_2.N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$,

aus Xylylendiisobutylammoniumbromid und Diisobutylamin:

Xylylen-di-diisobutylamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N(C_4H_9)_2\\CH_2.N(C_4H_9)_2\end{matrix}\right.$.

Aber auch Verbindungen, welche zwei verschiedene Aminreste enthalten, lassen sich auf diese Weise herstellen. So giebt Xylylenpiperidoniumbromid und Diäthylamin:

Xylylenpiperidyldiäthylamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2.N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$,

Xylylenpiperidoniumbromid und Diisobutylamin giebt:

Xylylenpiperidyldiisobutylamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2.N(C_4H_9)_2\end{matrix}\right.$.

Mit Ausnahme des Xylylen-di-diisobutylamins, welches bei 56° schmelzende Krystalle bildet, sind alle diese Verbindungen flüssige Basen, welche nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden können.

Es wurde schon vorhin erwähnt, dass nicht alle secundären Amine auf *o*-Xylylenbromid unter Bildung von Ammoniumbromiden einwirken, vielmehr findet zuweilen auch sofort Ersatz der beiden Bromatome durch zwei Aminreste statt, sodass Verbindungen entstehen, welche denen analog zusammengesetzt sind, die sich aus den oben genannten Ammoniumbromiden erst bei hoher Temperatur und unter Druck bilden. So giebt *o*-Xylylenbromid und Monomethylanilin:

$$\text{Xylylen-di-methylphenylamin, } C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Aus Diphenylamin und Xylylenbromid entsteht:

$$\text{Xylylen-di-diphenylamin, } C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N(C_6H_5)_2 \\ CH_2 . N(C_6H_5)_2 \end{cases}.$$

Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens liegt vermuthlich wiederum in sterischen Gründen, denn auch hier handelt es sich um das Ausbleiben der Ringschliessung, das sich möglicherweise daraus erklärt, dass das Stickstoffatom mit einem, im Diphenylamin sogar mit zwei tertiären Kohlenstoffatomen in Verbindung steht. Die Entscheidung darüber, ob es thatsächlich die tertiäre Natur des Kohlenstoffatoms ist, welche das Hinderniss der Ringschliessung bildet, wird sich durch Prüfung des Verhaltens secundärer Amine der Fettreihe von der Constition

$$HN \begin{cases} CH_3 \\ C \begin{cases} R \\ R \\ R \end{cases} \end{cases}$$

erbringen lassen.

Vorläufig ist eine Bestätigung dieser Vermuthung darin zu erblicken, dass das Diphenylamin, welches zwei solche tertiäre Kohlenstoffatome enthält, viel schwerer mit Xylylenbromid reagirt, als das Methylanilin. Die sterischen Verhältnisse liegen beim Diphenylamin ähnlich, wie bei den di-ortho-substituirten primären Aminen, die auf ihr Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid noch nicht untersucht worden sind.

o-Xylylenbromid und tertiäre Amine.

Tertiäre Amine können auf *o*-Xylylenbromid nur unter Bildung von Diammoniumverbindungen einwirken. So entsteht aus Xylylenbromid und Pyridin das Xylylendipyridoniumbromid:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2Br \\ CH_2Br \end{cases} + C_5H_5N = C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . \overset{Br}{N} : C_5H_5 \\ CH_2 . \overset{Br}{N} : C_5H_5 \end{cases}.$$

Bei dem Versuch, aus dieser Verbindung durch Silberoxyd die freie Ammoniumbase abzuscheiden, entstanden intensiv gefärbte, rothe und grüne Verbindungen, welche noch nicht näher untersucht worden sind, die aber zweifellos zu den von Oechsner de Coninck[1], Hoogewerff und van Dorp[2] und Decker[3] beobachteten unbeständigen Farbstoffen in naher Beziehung stehen, welche sich aus den Jodalkylaten der Pyridin- und Chinolin-Derivate beim Erwärmen mit Alkalien bilden.

Experimenteller Theil.

1. *o*-Xylylenbromid und primäre Amine.

Die Umsetzung zwischen *o*-Xylylenbromid und primären Aminen wurde in der Weise vorgenommen, dass die in Chloroform gelöste Base allmählich zu der Chloroformlösung des Bromids gegeben wurde. Die Reaction vollzieht sich in den meisten Fällen nach kurzer Zeit unter Erwärmung und Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Amin.

Lässt man *o*-Xylylenbromid und Anilin unter diesen Bedingungen auf einander einwirken, so findet nach wenigen Minuten eine reichliche Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Anilin statt. Saugt man nach dem Erkalten der Mischung von dem Niederschlage ab, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats eine violette Krystallmasse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in farblosen, seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, welche das *N*-Phenyl-Dihydroisoindol, $C_6H_4\begin{matrix}<CH_2\\<CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, darstellen. Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Ihre alkoholische Lösung reagirt neutral, in verdünnter Salzsäure ist sie unlöslich. In concentrirter Salzsäure wird sie auch in der Kälte reichlich gelöst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°.

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.1, H 6.7, N 7.2.
Gef. » 86.3, » 6.6, » 7.2.

Der äusserliche Verlauf der Reaction ist bei Anwendung von *o*-Toluidin genau derselbe, wie bei Anilin, doch ist der entstandene Körper kein Dihydroisoindolderivat, sondern Xylylenditoluidin, $C_6H_4\begin{matrix}<CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\\<CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Da das bromwasserstoffsaure *o*-Toluidin in Chloroform nicht ganz unlöslich ist, so erhält man den neuen Körper gemischt mit etwas bromwasserstoffsaurem Toluidin, von dem er aber leicht durch Ausschütteln mit Wasser getrennt werden kann.

[1]) Compt. rend. 102, 1479. [2]) Rec. trav. chim. 3, 337.
[3]) Diese Berichte 25, 3326.

Die Verbindung ist auch in heissem Alkohol nur wenig löslich und bildet, aus diesem umkrystallisirt, glänzende Blättchen von sehr schwach basischen Eigenschaften. In verdünnter Salzsäure sind sie nur beim Erwärmen löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

$C_{22}H_{24}N_2$. Ber. C 83.5, H 7.5, N 8.8.
Gef. » 83.5, » 7.5, » 9.0.

m- und *p*-Toluidin führen im Gegensatz zu der Orthoverbindung wieder zur Ringschliessung unter Bildung von *m*- bezw. *p*-Tolyl-dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.CH_3$. Die Verbindungen werden ebenso dargestellt, wie die soeben beschriebene Verbindung aus *o*-Toluidin und *o*-Xylylenbromid. Das *m*-Tolyl-dihydroisoindol bildet lange Nadeln vom Schmp. 115°, die erst durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Verbindung, ebenso wie in Aceton, namentlich beim Erwärmen sehr leicht löslich ist, farblos erhalten werden können.

$C_{15}H_{15}N$. Ber. C 86.1, H 7.2, N 6.7.
Gef. » 86.0, » 7.4, » 7.0.

Das *p*-Tolyl-dihydroisoindol bildet farblose, seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 195°.

$C_{15}H_{15}N$. Ber. C 86.1, H 7.2.
Gef. » 86.3, » 7.4.

Das *as.*-*m*-Xylidin verhält sich wie das *o*-Toluidin, es giebt kein Indolderivat, sondern führt zur Bildung von Xylylendixylidin,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2\\CH_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2\end{matrix}$ $(CH_3:CH_3:NH = 1:3:4)$.

Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 106°.

$C_{24}H_{28}N_2$. Ber. C 83.7, H 8.1, N 8.1.
Gef. » 83.5, » 8.4, » 8.0.

In derselben Weise reagirt das Pseudo-Cumidin. Bei diesem sowohl wie beim *m*-Xylidin machte übrigens die Reindarstellung des Reactionsproductes einige Schwierigkeiten. Es hinterbleiben beim Verdunsten der Chloroformlösung stets syrupöse Rückstände, die zur Trennung des neuen Körpers von bromwasserstoffsaurem und freiem Xylidin, bezw. Pseudo-Cumidin, mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt wurden. Das so gereinigte Product wurde wiederum in Chloroform aufgenommen und nach dem Verdunsten des Chloroforms als harzartige Masse erhalten, die auf Thontellern abgepresst wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde sodann auch das Xylylen-dipseudocumidin,

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3\\CH_2.NH.C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$ $(CH_3:CH_3:CH_3:NH = 1:3:4:6)$,

in farblosen Blättchen erhalten.

$C_{30}H_{32}N_2$. Ber. C 83.8, H 8.0.
Gef. » 83.5, » 8.9.

Das *p*-Anisidin führt wieder zu einem Isoindolderivat, zum *N*-Anisyl-Dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.OCH_3$. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt eine feste Masse, die aber zum grössten Theil aus bromwasserstoffsaurem *p*-Anisidin besteht. Beim Schütteln mit Salzsäure geht dieses sowie überschüssiges Anisidin in Lösung, und es verbleibt ein halbfester Rückstand, der auf Thontellern getrocknet wird. In kaltem Alkohol ist die Substanz fast unlöslich, in heissem löst sie sich etwas, um sich in farblosen, glänzenden Blättchen wieder auszuscheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°.

$C_{15}H_{15}NO$. Ber. C 80.0, H 6.8.
Gef. » 79.9, » 6.9.

Wirkt *o*-Anisidin auf *α*-Xylylenbromid in Chloroformlösung ein, so tritt ebenfalls nach kurzer Zeit Erwärmung und Krystallabscheidung ein. Die Krystalle bestehen aus bromwasserstoffsaurem *o*-Anisidin. Beim Eindunsten des dunklen Filtrats erhält man einen schwarzbraunen Syrup, aus dem erst nach wiederholtem abwechselndem Ausschütteln mit Salzsäure und Chloroform und Kochen der Chloroformlösung mit Thierkohle ein reines, aber bromhaltiges Product erhalten werden konnte. Dasselbe bildet nahezu farblose Prismen, welche aus Xylylenbromid durch Ersatz eines Bromatoms durch Anisidyl entstanden sind: $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3\end{matrix}$.

$C_{15}H_{16}NOBr$. Ber. C 58.8, H 5.2.
Gef. » 59.0, » 5.5.

Ebenfalls unter Ersatz nur eines Bromatoms wirkt *α*-Naphtylamin auf *o*-Xylylenbromid ein. Auch hier konnte nur schwierig ein reines Product erhalten werden. Schliesslich gelang es, durch dasselbe Verfahren, welches beim *o*-Anisidin zum Ziele geführt hatte, die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2.NH.C_{10}H_7\end{matrix}$ als ein bei 240—242° schmelzendes Krystallpulver zu erhalten, welchem eine schwach blaue Färbung hartnäckig anhaftete.

$C_{18}H_{16}NBr$. Ber. C 66.2, H 4.9.
Gef. » 66.4, » 5.2.

Das Benzylamin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen *o*-Xylylenbromid von den bisher beschriebenen Aminen in doppelter Hinsicht. Zunächst reagirt es viel energischer, als diese, und sodann stellt das Reactionsproduct eine Base mit deutlich ausgeprägter Neigung zur Salzbildung dar, während bisher stets neutrale Körper entstanden waren, die sich in Salzsäure entweder garnicht oder nur

schwierig lösten. Versetzt man die Chloroformlösung von *o*-Xylylenbromid mit Benzylamin, so erfolgt so heftige Reaction, dass das Chloroform in lebhaftes Sieden geräth und bei Anwendung concentrirter Lösungen aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Es empfiehlt sich daher, die Reaction in ziemlich starker Verdünnung und unter Kühlung vorzunehmen. Filtrirt man von dem ausgeschiedenen Krystallbrei ab und dunstet ein, so hinterbleibt ein Syrup, der in verdünnter Salzsäure vollständig in Lösung geht. Beim Schütteln der salzsauren Lösung mit Chloroform geht das salzsaure Salz der neuen Base in dieses über und hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms als Syrup, der durch einige Tropfen Aether zum Erstarren gebracht werden kann. Wird das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit Kali versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich und bildet, aus diesem umkrystallisirt, bei 41° schmelzende Blättchen.

Auch dieser niedrige Schmelzpunkt ist gegenüber dem hohen der isomeren Verbindungen aus *m*- und *p*-Toluidin bemerkenswerth. Die Base stellt das *N*-Benzyl-dihydroisoindol dar:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N . CH_2 . C_6H_5.$$

$C_{15}H_{15}N$. Ber. C 86.1, H 7.2.
Gef. » 86.2, » 7.4.

Das salzsaure Salz der Verbindung hinterbleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als Oel, welches beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol in feinen Nadeln erstarrt, die bei 198° schmelzen.

o-Xylylenbromid und secundäre Amine.

Im theoretischen Theile ist auseinandergesetzt worden, dass secundäre Amine mit *o*-Xylylenbromid unter Bildung von Ammoniumbromiden reagiren, dass sich aber auch Abweichungen von diesem Verhalten finden. Ich habe die Bildung von Ammoniumbromiden bisher beim Piperidin, beim Diäthylamin und beim Diisobutylamin beobachtet.

Giebt man zu in Chloroform gelöstem *o*-Xylylenbromid eine Chloroformlösung von Piperidin, so findet lebhafte Erwärmung statt, und nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine Krystallmasse, welche aus bromwasserstoffsaurem Piperidin und aus dem neuen Bromid besteht. Wird dieselbe in Wasser aufgenommen und die Lösung bis zur Sättigung mit Aetzkali versetzt, so scheidet sich das Bromid zunächst als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu einem Krystallkuchen erstarrt. Das Gemisch wird durch Glaswolle filtrirt, die zurückbleibenden Krystalle in Chloroform gelöst, und das Bromid aus dieser Lösung durch Aether als ein schneeweisses Krystallpulver gefällt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 234°. Wie die Analyse und das Verhalten des Körpers zeigen, liegt das Xylylen-piperidoniumbromid: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > \underset{Br}{N} < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH_2$, vor.

$C_{13}H_{18}NBr$. Ber. C 58.2, H 6.7, N 5.2.
Gef. » 58.5, » 7.0, » 5.4.

Durch Aetzalkalien wird die Substanz auch beim Kochen nicht verändert; schüttelt man hingegen die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so erhält man ein stark alkalisches Filtrat von intensiv bitterem Geschmack und ätzenden Eigenschaften. Filtrirpapier wird von dem beim Eindampfen zurückbleibenden Syrup sofort zerfressen, Ammoniak wird aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt. Das syrupöse Xylylen-piperidoniumhydroxyd wurde zur Darstellung von Metalldoppelsalzen in Salzsäure gelöst. Platinchlorid fällt nach kurzer Zeit ein aus gefiederten Nadeln bestehendes Platinsalz, das in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, orangefarbene Nadeln, welche oberhalb 230° verkohlen.

$(C_{13}H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 24.86. Gef. Pt 24.94.

Das Goldsalz fällt ölig, um alsbald zu erstarren. Aus heissem Wasser erhält man zolllange Nadeln vom Schmp. 130°.

$C_{13}H_{18}NCl + AuCl_3$. Ber. Au 37.45. Gef. Au 37.40.

Das Xylylen-piperidoniumbromid giebt, in wässriger Lösung mit Bromwasser versetzt, ein öliges Perbromid. Die Lösung des Jodids hingegen giebt, mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt, einen blauschwarzen pulvrigen Niederschlag, der aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisirt, glänzende, blauschwarze Prismen vom Schmp. 92° bildet. Sehr leicht löslich ist das Perjodid auch in Aceton. Wie die Analyse ergiebt, ist die Verbindung aus dem Jodid durch Aufnahme von 5 Atomen Jod entstanden.

$C_{13}H_{18}NJ . J_5$. Ber. C 16.4, H 1.8.
Gef. » 16.5, » 2.0.

Aus dem ganzen Verhalten des Xylylen-piperidoniumbromids ergiebt sich, dass hier ein echtes Ammoniumbromid vorliegt, dass mithin nicht aus dem im theoretischen Theil schon erwähnten Verhalten, welches diese Verbindung beim Erhitzen mit secundären Aminen zeigt, gefolgert werden darf, dass ihre Constitution etwa durch die Formel: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2 . N : C_5H_{10} \end{matrix}$ ausgedrückt wird.

Ebenso, wie Piperidin, wirken auch Diisobutylamin und Diäthylamin auf *o*-Xylylenbromid unter Bildung von Ammoniumbromiden ein.

Das Xylylen-diisobutylammoniumbromid, das ebenso dargestellt wurde, wie das Xylylen-piperidoniumbromid, bildet farblose Tafeln vom Schmp. 273°. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > \underset{\underset{Br}{\cdot}}{N} < \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}$.

$C_{16}H_{26}NBr$. Ber. C 61.5, H 8.3.
Gef. » 61.4, » 8.5.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Aether. Das Perbromid und das Perjodid sind ölig. Aus der Lösung des Chlorids fällt nach Zusatz von Goldchlorid das Goldsalz sofort krystallinisch aus. Es schmilzt bei 129°.

$(C_{16}H_{26}NCl) + AuCl_3$. Ber. Au 34.53. Gef. Au 34.54.

Das Platinsalz fällt erst beim Eindunsten der mit Platinchlorid versetzten Lösung in Tafeln vom Schmp. 208°.

$(C_{16}H_{26}NCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 22.35. Gef. Pt 22.22.

Das Xylylen-diäthylammoniumbromid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > \underset{\underset{Br}{\cdot}}{N} < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix},$$

stellt einen Syrup dar, der sich in Wasser, Alkohol und Chloroform in jedem Verhältniss löst und aus der Chloroformlösung durch Aether wieder abgeschieden wird. Auch das entsprechende Chlorid konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das auch in heissem Wasser nahezu unlösliche Goldsalz schmilzt bei 124°.

$C_{12}H_{18}NCl + AuCl_3$. Ber. Au 38.30. Gef. Au 38.07.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln und schmilzt bei 225°.

$(C_{12}H_{18}NCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.66.

Werden diese Ammoniumbromide nochmals mit secundären Basen im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 200° erhitzt, so tritt auch Austausch des zweiten Bromatoms gegen den Aminrest ein, unter Bildung von zweisäurigen Basen.

Wird das Xylylen-piperidoniumbromid in Wasser gelöst, mit Piperidin versetzt und in dieser Weise behandelt, so findet sich nach dem Erkalten des Rohrs auf der wässrigen Flüssigkeit eine ölige Schicht. Dieselbe wird zur Reinigung in Salzsäure gelöst, die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, und nunmehr die freie Base durch Kali wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kalium siedet dieselbe unter einem Druck von 20 mm zwischen 190 und 195°. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar, während sich das Destillat an der Luft schnell braun färbt. Die im Vacuum destillirte Base hingegen ist eine gelbe, beständige Flüssigkeit von ausgeprägt basischen Eigen-

schaften. Sie löst sich unter Erwärmen in Salzsäure und giebt gut krystallisirende Metalldoppelsalze.

$C_{18}H_{28}N_2$. Ber. C 79.4, H 10.2, N 10.2.
Gef. » 79.1, » 10.6, » 10.2.

Nach Darstellung und Zusammensetzung muss die Base als Xylylen-dipiperidyl:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N : C_5H_{10} \\ CH_2 . N : C_5H_{10} \end{cases},$$

betrachtet werden.

Das auch in heissem Wasser unlösliche Platinsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base bei tropfenweisem Zusatz von Platinchlorid in mikroskopischen Prismen, die sich bei 230° allmählich schwärzen und bei 240° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen.

$C_{18}H_{28}N_2 . 2HCl + PtCl_4$. Ber. Pt 28.57. Gef. Pt 28.35.

Das Goldsalz fällt in verfilzten Nadeln aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es centimeterlange glänzende Nadeln, die bei 204° schmelzen.

$C_{18}H_{28}N_2 . 2HCl + 2AuCl_3$. Ber. Au 41.42. Gef. Au 41.29.

Die tertiäre Natur der beiden Stickstoffatome der Base ergiebt sich aus der Addition zweier Moleküle Jodmethyl unter Bildung eines Diammoniumjodids. 2 g der Base wurden in Methylalkohol gelöst und 4 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach 20 Stunden war scheinbar noch keine Veränderung eingetreten; als aber die Flüssigkeit in ein anderes Gefäss gegossen wurde, erstarrte sie zu einem Krystallbrei. Aus Wasser, in welchem die Substanz leicht löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie feine Nadeln vom Schmp. 234°.

$C_{18}H_{28}N_2 . (CH_3J)_2$. Ber. C 43.1, H 6.1.
Gef. » 43.4, » 6.5.

Das Xylylen-diäthylammoniumbromid, in wässriger Lösung mit Diäthylamin auf 220° erhitzt, giebt Xylylen-di-diäthylamin:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N(C_2H_5)_2 \\ CH_2 . N(C_2H_5)_2 \end{cases}.$$

Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 170—175°.

$C_{16}H_{28}N_2$. Ber. C 77.4, H 11.3, N 11.3.
Gef. » 77.7, » 11.1, » 11.6.

Xylylen-diisobutylammoniumbromid und Diisobutylamin wurden, da das Diisobutylamin in Wasser unlöslich ist, in alkoholischer Lösung erhitzt. Wird die Lösung nach beendeter Reaction mit Wasser versetzt, so scheidet sich das Xylylen-di-diisobutylamin:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N(C_4H_9)_2 \\ CH_2 . N(C_4H_9)_2 \end{cases},$$

nebst unverändertem Diisobutylamin als Oel ab. Beim Fractioniren im Vacuum geht die neue Base unter 20 mm Druck oberhalb 200° über. Eine genaue Feststellung des Siedepunktes durch nochmalige

Destillation erfolgte nicht, da das von 200° an Uebergehende in der Vorlage erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in völliger Reinheit erhalten werden konnte.

Die Base, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, wird aus Alkohol in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 56° schmelzen.

$C_{24}H_{44}N_2$. Ber. C 80.0, H 12.2, N 7.8.
Gef. » 80.0, » 12.1, » 8.0.

Die Darstellung solcher Basen, die sich vom *o*-Xylylenbromid durch Ersatz der beiden Bromatome mittels zweier verschiedener Aminreste ableiten, geschah in ganz analoger Weise. So führte das Erhitzen von Xylylen-piperidoniumbromid mit Diäthylamin zum Xylylen-piperidyl-diäthylamin:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . N : C_5H_{10} \\ CH_2 . N : (C_2H_5)_2 \end{matrix},$$

Die Base siedet unter 20 mm Druck zwischen 175—180°.

$C_{17}H_{28}N_2$. Ber. C 78.4, H 10.8, N 10.8.
Gef. » 78.2, » 11.2, » 11.1.

In methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl versetzt, giebt die Base ein Jodmethylat, das beim Verdunsten des Methylalkohols nach 24-stündigem Stehen der Mischung zunächst als Syrup zurückbleibt, der durch einige Tropfen Aether zum Erstarren gebracht werden kann. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 216°.

$C_{17}H_{28}N_2 . (CH_3J)_2$. Ber. C 41.9, H 6.3.
Gef. » 41.6, » 6.5.

Das Platinsalz des Xylylen-piperidyl-diäthylamins ist in Wasser sehr leicht löslich, wird aber aus der concentrirten Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Ueber 200° verkohlt es, ohne zu schmelzen.

$C_{17}H_{28}N_2 . 2HCl + PtCl_4$. Ber. Pt 29.09. Gef. Pt 28.95.

Aus Xylylenpiperidoniumbromid und Diisobutylamin entsteht beim Erhitzen in alkoholischer Lösung Xylylen-piperidyl-diisobutylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . N : C_5H_{10} \\ CH_2 . N : (C_4H_9)_2 \end{matrix}$, das unter 20 mm Druck zwischen 196—198° übergeht.

$C_{21}H_{36}N_2$. Ber. C 79.7, H 11.3, N 8.9.
Gef. » 79.5, » 11.7, » 9.1.

Wie früher erwähnt, besitzen nicht alle secundären Amine die Fähigkeit, sich mit *o*-Xylylenbromid zu Ammoniumbromiden zu vereinigen, und zwar fehlt diese Eigenschaft nach den bisher vorliegenden Beispielen denjenigen secundären Basen, bei denen das Stickstoffatom wenigstens an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Diese Verbindungen wirken auf Xylylenbromid in der Weise ein, dass sofort beide Bromatome ersetzt werden.

Giebt man zu einer Lösung von *o*-Xylylenbromid in Chloroform Monomethylanilin, so erfolgt nach kurzer Zeit gelinde Erwärmung, und nach einigen Stunden hat sich die Flüssigkeit tiefblau gefärbt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine krystallinische Masse in einen Syrup eingebettet. Nach dem Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure, welche ebenfalls tiefblau gefärbt wird, wird der krystallinische, in Salzsäure nicht lösliche Rückstand auf Thontellern abgepresst und sodann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 110° erhalten. In concentrirter Salzsäure ist die Substanz löslich, wird aber durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Die Verbindung stellt

Xylylen-di-methylphenylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$, dar.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110°.

$C_{22}H_{24}N_2$. Ber. C 83.5, H 7.6, N 8.8.
Gef. » 83.7, » 7.8, » 8.9.

Im Diphenylamin steht das Stickstoffatom mit zwei tertiären Kohlenstoffatomen in Verbindung; wenn demnach die Reactionsfähigkeit der secundären Amine gegenüber Xylylenbromid durch solche tertiäre Kohlenstoffatome beeinflusst wird, so muss sich dieser Einfluss hier in verstärktem Maasse geltend machen. Thatsächlich ist das Diphenylamin viel schwieriger in Reaction zu bringen, als das Methylanilin. In der Kälte erfolgt selbst bei mehrstündigem Stehen überhaupt keine Einwirkung; erst bei halbstündigem Kochen der Chloroformlösung tritt die Reaction ein und bei dem Erkalten der Lösung erfolgt nunmehr eine reichliche Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Diphenylamin. Das Filtrat wird eingedampft, und der krystallinische Rückstand zur Entfernung überschüssigen Diphenylamins mit Salzsäure durchschüttelt. Die neue Verbindung ist

Xylylen-di-diphenylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . N(C_6H_5)_2 \\ CH_2 . N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$.

In Alkohol ist dasselbe sehr wenig löslich, etwas reichlicher in Aceton, aus dem es durch Wasser in farblosen Nadeln gefällt wird. Auch durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Alkohol kann es gut gereinigt werden. Auch Eisessig eignet sich gut zum Umkrystallisiren der Verbindung, die bei 179° schmilzt.

$C_{32}H_{28}N_2$. Ber. C 87.2, H 6.4, N 6.4.
Gef. » 86.9, » 6.5, » 6.7.

o-Xylylenbromid und tertiäre Amine.

Wird *o*-Xylylenbromid in Chloroformlösung mit Pyridin versetzt, so tritt unter Erwärmung Trübung ein, und es scheidet sich nach einiger Zeit unter dem Chloroform eine wasserhelle Flüssigkeit ab,

welche zuweilen von selbst zu würfelförmigen Krystallen erstarrt, zuweilen auch erst nach der Trennung von der Chloroformschicht auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol fest wird. Das Xylylen-dipyridoniumbromid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . \overset{Br}{N} : C_5H_5 \\ CH_2 . \overset{Br}{N} : C_5H_5 \end{matrix}$, ist in Wasser sehr leicht löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 134°.

$C_{18}H_{18}N_2Br_2$. Ber. C 51.2, H 4.2, N 6.6.
Gef. » 51.2, » 4.5, » 6.5.

Aus der wässrigen Lösung des Bromids fällt Bromwasser ein zuerst öliges, bald erstarrendes Perbromid, das sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt. Man erhält es aber in sehr schönen, orangefarbenen Prismen durch tropfenweisen Zusatz von Bromwasser zu der alkoholischen Lösung des Bromids. Die durch einen jeden Tropfen des Bromwassers hervorgerufene Trübung verschwindet stets beim Umschütteln, während sich gleichzeitig das Perbromid in Krystallen abscheidet. Dasselbe ist aus dem Bromid durch Addition von 4 Atomen Brom entstanden und schmilzt bei 141°.

$C_{18}H_{18}N_2Br_2 . Br_4$. Ber. C 29.1, H 2.4.
Gef. » 28.9, » 2.7.

Die freie Ammoniumbase lässt sich aus dem Bromid nicht isoliren. Schüttelt man dasselbe mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man ein stark alkalisches, rothes Filtrat, welches beim Eindampfen einen dunkelrothen, scheinbar amorphen Rückstand hinterlässt, der sich in Salzsäure mit dunkelrother Farbe löst. Natronlauge fällt aus dieser Lösung einen rothbraunen, flockigen Niederschlag. Kocht man hingegen die salzsaure Lösung, so geht ihre Farbe in ein intensives Grün über. Auch in Kalilauge löst sich das Bromid mit rother Farbe. Es ist schon früher auf den vermuthlichen Zusammenhang der hierbei entstehenden Verbindungen mit den durch Einwirkung von Alkalien auf Pyridoniumjodalkylate entstehenden unbeständigen Farbstoffen hingewiesen worden.

Durch Schütteln mit feuchtem Chlorsilber wurde das Xylylendipyridoniumbromid in das entsprechende Chlorid übergeführt. Dasselbe giebt mit Platinchlorid einen dichten Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist, aus dem das Salz in orangefarbenen Prismen vom Schmp. 245—246° auskrystallisirt.

$C_{18}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 29.08. Gef. Pt 29.00.

Auch das Goldsalz ist in heissem Wasser sehr wenig löslich und fällt aus diesem in mikroskopisch kleinen Prismen wieder aus.

$C_{18}H_{18}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Ber. Au 41.95. Gef. Au 42.07.

Das Goldsalz schmilzt bei 240°.

Wie Pyridin, wirken auch andere tertiäre Amine unter Bildung von Di-ammoniumbromiden auf *o*-Xylylenbromid ein. So vereinigt sich Tripropylamin mit *o*-Xylylenbromid zu einem öligen Ammoniumbromid, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich ist und aus der alkoholischen oder chloroformischen Lösung durch Aether wieder als Oel gefällt wird. Auch das Perbromid ist ölig. Die weiteren Derivate dieser Verbindung sind nicht näher untersucht worden.

80. Emil Fischer: Ueber Thiopurine.

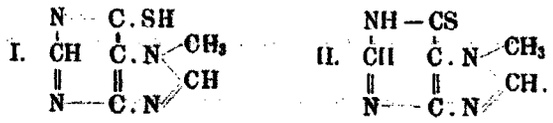
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 14. Februar.)

In den gechlorten Purinen können, wie ich an vielen Beispielen gezeigt habe, einzelne Chloratome durch die Wirkung von Alkalien gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Noch leichter reagiren dieselben mit Kaliumhydrosulfid. Dabei entstehen schwefelhaltige Producte, welche den Oxypurinen entsprechen und deshalb Thiopurine genannt werden können. Am ausführlichsten habe ich den Vorgang bei dem 7-Methyl-2.6-dichlorpurin untersucht, weil hier die Thiokörper besonders schöne Eigenschaften besitzen.

Wird die Chlorverbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer normalen Lösung von Kaliumhydrosulfid geschüttelt, so verliert sie nur das in Stellung 6 befindliche Chloratom, gerade so, wie dieses auch bei der Wirkung des Alkalis zuerst austritt, und es entsteht das 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird dasselbe in 7-Methyl-6-thiopurin verwandelt. Der Beweis für die hier angenommene Stellung der Thiogruppe wurde durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geführt, wobei der Schwefel als Schwefelsäure abgespalten wird und das früher beschriebene 7-Methyl-6-oxypurin[1]) entsteht. Für das Methylthiopurin hat man zunächst die Wahl zwischen folgenden beiden Formeln:

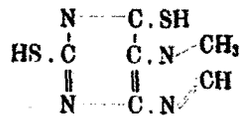


Ich gebe der ersten den Vorzug, weil manche Schwefelderivate ähnlicher Ringsysteme nachgewiesenermaassen die Mercaptogruppe

[1]) Diese Berichte 30, 2409.

enthalten und weil bei der Methylirung auf nassem Wege das Alkyl nicht an den Stickstoff, wie das in der Regel bei den Oxypurinen der Fall ist, sondern an den Schwefel tritt. In der gleichen Art werde ich auch die übrigen Thiopurine formuliren, obschon ihre Methylirung noch nicht studirt ist.

Wird das 7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin mit überschüssigem Kaliumhydrosulfid auf 100° erhitzt, so tauscht es auch das zweite Chlor gegen SH aus, und es entsteht das 7-Methyl-2.6-dithiopurin, welchem ich ebenfalls die Formel einer Dimercaptoverbindung



gebe. Selbstverständlich lässt sich die gleiche Verbindung direct aus dem Methyldichlorpurin durch Erwärmen mit Kaliumhydrosulfidlösung gewinnen.

In dem Methylthiochlorpurin kann das Halogen aber auch leicht durch Aethoxyl ersetzt werden. Das findet statt beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. Die hierbei resultirende Aethoxyverbindung verliert dann beim Erhitzen mit Salzsäure das Aethyl und geht über in 7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin, dem ich folgende Formel ertheile:

Ganz analog sind die Erscheinungen bei dem 7-Methyltrichlorpurin. Durch Schütteln mit Kaliumhydrosulfidlösung wird dasselbe schon bei 0° vollständig verwandelt. Das hierbei resultirende Product besteht zum grössten Theil aus Methylthiodichlorpurin, enthält aber in kleinerer Menge auch einen schwefelreicheren Körper. Die Isolirung dieser verschiedenen Verbindungen wurde bisher nicht ausgeführt, sondern das Gemenge direct mit Jodwasserstoff reducirt. In dem so erhaltenen, halogenfreien Product waren drei verschiedene Substanzen nachweisbar: ein schwer löslicher schwefelreicher Körper, welcher nicht analysirt wurde, aber wahrscheinlich ein Methyldithiopurin ist, und ferner zwei isomere Methylthiopurine, welche beide isolirt wurden. Das eine davon war identisch mit dem oben erwähnten 7-Methyl-6-thiopurin und bildete den Hauptbestandtheil des Gemenges. Die Structur des isomeren Körpers wurde bisher nicht sicher festgestellt; ich halte es aber für wahrscheinlich, dass er 7-Methyl-8-thiopurin ist. Auffallenderweise greift also das Kaliumhydrosulfid das Methyltrichlorpurin vorzugsweise an der Stelle 6 an,

während bei der Wirkung von Alkalien nach meinen früheren Beobachtungen[1]) fast ausschliesslich das in Stellung 8 befindliche Halogen abgelöst wird.

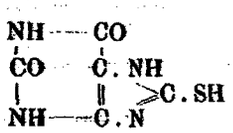
Wird das Methyltrichlorpurin mit überschüssigem Kaliumhydrosulfid bei 100° behandelt, so verliert es sämmtliches Halogen, und es entsteht das 7-Methyltrithiopurin, dem ich ebenfalls die Mercaptoformel:

gebe.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei dem Trichlorpurin selbst. Es löst sich als kräftige Säure sofort in wässrigem Kaliumhydrosulfid, verliert aber bei gewöhnlicher Temperatur auch im Laufe von 24 Stunden kein Halogen. Dies findet erst bei höherer Temperatur, d. h. beim Erhitzen im Wasserbade, statt. Hier zeigt sich aber ebenfalls ein Unterschied gegenüber der Wirkung der Alkalien. Während diese bei der Bildung des 6-Oxydichlorpurins stehen bleibt, geht der Angriff des Kaliumhydrosulfids weiter. Durch einen Ueberschuss desselben werden nämlich alle drei Chloratome durch HS ersetzt, und es resultirt das der Harnsäure entsprechende Trithiopurin:

Erhitzt man dagegen Trichlorpurin nur mit zwei Molekülen Kaliumhydrosulfid, so entsteht ein Gemisch von chlorhaltigen Thiokörpern, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die Einführung der Thiogruppe in die gechlorten Purine noch erheblich leichter stattfindet, als die Bildung der Oxykörper. Dem entspricht auch das Verhalten des Bromxanthins. Dasselbe ist nach meinen früheren Beobachtungen[2]) so beständig gegen Alkali, dass seine Verwandlung in Harnsäure bisher nicht gelang. Im Gegensatz dazu kann es durch Erhitzen mit Kaliumhydrosulfidlösung auf 120° verhältnissmässig glatt in das 2.6-Dioxy-8-thiopurin:



verwandelt werden.

[1]) Diese Berichte 30, 1847. [2]) Diese Berichte 28, 2480.

7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin.

Schüttelt man 5 g feingepulvertes 7-Methyl-2.6-dichlorpurin bei gewöhnlicher Temperatur mit 60 ccm einer normalen Lösung von Kaliumhydrosulfid (aus Normalkalilauge durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff bereitet), so findet sofort lebhafte Schwefelwasserstoff-Entwickelung statt, und nach 10—15 Minuten erfolgt klare Lösung, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Beim Uebersättigen der gelben Flüssigkeit mit Salzsäure fällt das Methylthiochlorpurin als farblose Masse aus, welche sich beim Erwärmen zusammenballt. Dieselbe wird nach dem Abkühlen filtrirt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird das Product in siedendem Alkohol gelöst, wozu ungefähr 800 Gewichtstheile nöthig sind, dann diese Lösung im Vacuum bei etwa 30° bis auf ein Viertel des Volumens eingedampft und stark abgekühlt. Hierbei krystallisiren feine, schwach gelbe Nadeln, welche meist zu Kugeln vereinigt sind und für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

I. 0.2025 g Sbst.: 0.2691 g CO_2, 0.0442 g H_2O.
II. 0.2170 g Sbst.: 50.3 ccm N (16°, 771.5 mm).
III. 0.2012 g Sbst.: 0.2345 g $BaSO_4$.
IV. 0.1950 g Sbst.: 0.1371 g AgCl.

$C_6H_5N_4SCl$. Ber. C 35.91, H 2.49, N 27.93, S 15.96, Cl 17.70.
Gef. » 36.24, » 2.43, » 27.44, » 16.01, » 17.40.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie gegen 250° sich braun zu färben und erfährt bei gesteigerter Temperatur eine stetig fortschreitende Zersetzung. In Wasser ist sie noch erheblich schwerer löslich als in Alkohol, auch von Aether, Aceton, Benzol, Chloroform wird sie sehr schwer aufgenommen. Leicht löst sie sich in verdünnten Alkalien; durch sehr concentrirtes Alkali werden aus dieser Lösung die Salze gefällt, die Natriumverbindung zuerst als Oel, welches aber bald zu einem körnigen Pulver erstarrt, das Kaliumsalz in feinen Nadeln. Das Ammoniaksalz ist in Wasser auch leicht löslich und krystallisirt bei genügender Concentration in dicken, scheinbar quadratischen Tafeln. Schwerer löslich in kaltem Wasser ist das Baryumsalz, es krystallisirt in sehr feinen, biegsamen Nadeln. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gallertigen Niederschlag, welcher sich beim Kochen schwärzt, und mit Kupferoxydsalzen in der Wärme einen schmutzig-gelben Niederschlag.

In salzsaurer Lösung mit Kaliumchlorat behandelt, wird die Verbindung rasch zerstört, die dabei resultirende Lösung giebt aber beim Verdampfen keine Murexidreaction. Noch energischer wirken unterbromigsaure Alkalien, welche Schwefelsäure und leicht lösliche organische Producte erzeugen. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Salpetersäure. In der Säure vom spec. Gewicht 1.4 löst sich die

Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort, wobei eine vorübergehende dunkelbraune Farbe auftritt; beim Verdünnen mit nicht zu viel Wasser scheiden sich dann kleine, glänzende, hübsch ausgebildete Krystalle ab. Dieselbe Verbindung entsteht bei Einwirkung von verdünnterer Säure. Erwärmt man z. B. 1 g des fein gepulverten Methylthiochlorpurins mit 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16, so tritt sehr bald die gleiche Färbung ein, welche aber rasch wieder verschwindet, und an Stelle des ursprünglichen Productes treten die eben erwähnten Krystalle. Dieselben verlieren schon bei der Berührung mit Wasser ihren Glanz und verwandeln sich in ein trübes, farbloses Pulver, welches beim Trocknen über Schwefelsäure sich gelb färbt.

In warmer starker Salzsäure löst sich das Methylthiochlorpurin in reichlicher Menge, und bei genügender Concentration krystallisiren nach dem Abkühlen feine, farblose Nadeln. Bei höherer Temperatur wirkt die Salzsäure ähnlich wie bei den schwefelfreien Chlorpurinen so, dass das Chlor gegen Sauerstoff ersetzt wird. Aber die Methode ist hier zur Gewinnung der Oxythiopurine doch nicht brauchbar, weil gleichzeitig mit dem Halogen der Schwefel theilweise abgespalten wird, wie folgender Versuch zeigt.

Fein gepulvertes Methylthiochlorpurin wurde mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) unter dauernder Bewegung drei Stunden auf 125 — 130° erhitzt. Die schwach gelb gefärbte, klare Lösung roch stark nach Schwefelwasserstoff und schied nach dem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser in reichlicher Quantität ein krystallinisches Pulver ab. Dasselbe war chlorfrei, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche in der Mitte zwischen den für Methyloxythiopurin und Methyldioxypurin (Heteroxanthin) lagen.

7-Methyl-6-thiopurin.

Wird das gepulverte Methylthiochlorpurin mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) übergossen, so wird die Flüssigkeit alsbald durch Freiwerden von Jod braun. Man fügt gepulvertes Jodphosphonium hinzu und schüttelt, bis das freie Jod wieder verschwunden ist. Dabei entsteht zunächst in ziemlich grosser Menge ein rothgefärbtes Product, welches beim nachträglichen Erwärmen auf dem Wasserbade zum allergrössten Theil in Lösung geht. Erhitzt man schliesslich noch über freier Flamme zum Sieden, so fallen, wenn ein Theil des Jodwasserstoffs verdampft ist, lange, schwach gelb gefärbte, prismatische Krystalle aus, welche eine Verbindung des Methylthiopurins mit Jodwasserstoff sind. Ihre Menge vermehrt sich recht erheblich, wenn man das doppelte Volumen Wasser zufügt und abkühlt. Der in der Mutterlauge bleibende kleine Rest vom Methylthiopurin wird am besten durch Verdampfen derselben unter vermindertem

Druck gewonnen. Die Hauptmenge der Krystalle, welche sich schon in Berührung mit Wasser trüben, wird in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit zur Zerstörung des Ammoniaksalzes auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Dabei bleibt das Methylthiopurin als krystallinische Masse zurück. Es wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Der in der Mutterlauge gebliebene Rest wird auf die gleiche Weise mit Ammoniak behandelt, ist aber etwas weniger rein. Die Gesammtausbeute an gereinigtem Product beträgt 80 — 90 pCt. der Theorie.

Das aus Wasser krystallisirte Methylthiopurin hat im lufttrocknen Zustand die Zusammensetzung $C_6H_6N_4S + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht rasch und vollständig bei 110°.

0.4000 g Sbst. verloren bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 110° 0.0408 g H_2O.

$C_6H_6N_4S + H_2O$. Ber. H_2O 9.78. Gef. H_2O 10.20.

Die trockne Substanz gab folgende Analysenzahlen:

I. 0.1922 g Sbst.: 0.3064 g CO_2 und 0.0691 g H_2O.
II. 0.1552 g Sbst.: 43.4 ccm N (15°, 774 mm).
III. 0.1781 g Sbst.: 0.2523 g $BaSO_4$.

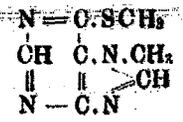
$C_6H_6N_4S$. Ber. C 43.38, H 3.62, N 33.73, S 19.28.
Gef. » 43.47, » 3.99, » 33.37, » 19.46.

Die Verbindung schmilzt bei 306—307° (corr. 310—311°) ohne Gasentwickelung zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Sie löst sich in ungefähr 60 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten rasch in farblosen, schmalen Prismen. Die Lösung reagirt sauer. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und krystallisiren aus concentrirter Lauge in der Kälte in feinen, langen Nadeln. Das Ammoniaksalz ist ebenfalls leicht löslich und wird beim Wegkochen des Ammoniaks zersetzt. Das Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in äusserst feinen, verfilzten Nadeln. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen amorphen, schwach gelb gefärbten Niederschlag; derselbe schwärzt sich beim Kochen, wenn ein Ueberschuss von Silbersalz angewandt war.

In warmer Salzsäure vom spec. Gewicht 1.07 löst sich das Methylthiopurin recht leicht, und bei genügender Concentration scheiden sich beim Abkühlen feine Nadeln ab. Durch Kaliumchlorat wird die Verbindung in salzsaurer Lösung unter Bildung von Schwefelsäure rasch zerstört; die Flüssigkeit giebt aber keine Murexidreaction.

Salpetersäure oxydirt die Verbindung ebenso leicht und unter den gleichen Erscheinungen wie ihr Chlorderivat. Das hierbei zunächst entstehende schwefelhaltige Product ist aber leichter löslich und krystallisirt aus verdünnter Salpetersäure in ziemlich grossen, farblosen Platten oder Prismen; bei weiterer Wirkung entsteht Methyloxypurin, wie gleich gezeigt wird.

7-Methyl-6-methylthiopurin.



Während bei der Alkylirung der Oxypurine auf nassem Wege das Alkyl entweder ausschliesslich, oder doch in der Regel der Hauptmenge nach an den Stickstoff tritt, liegen bei diesem Schwefelkörper die Verhältnisse ganz anders. Derselbe liefert ausserordentlich leicht ein einheitliches Methylderivat, welches beim Kochen mit Säuren Mercaptan entwickelt und also das Methyl an Schwefel gebunden enthält.

Zur Ausführung der Reaction wird das Methylthiopurin in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und mit der theoretischen Quantität Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur kräftig geschüttelt. Schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des Methylderivats, und nach etwa einer Stunde ist die Reaction beendet. Die aus feinen, biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse wird filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde das Product bei 100° getrocknet, wobei die lufttrockne Substanz aber kaum an Gewicht verlor.

I. 0.1857 g Sbst.: 0.3185 g CO_2 und 0.0782 g H_2O.
II. 0.1921 g Sbst.: 0.2472 g $BaSO_4$.

$C_7H_8N_4S$. Ber. C 46.66, H 4.44, S 17.77.
Gef. » 46.77, » 4.68, » 17.67.

Die Verbindung schmilzt bei 207—208° (corr. 212—213°) ohne Zersetzung. Sie löst sich in ungefähr 12—14 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in farblosen, biegsamen Nadeln. In Alkalien ist sie nicht löslicher als in Wasser. In verdünnter Salzsäure ist sie schon in der Kälte leicht löslich. In dieser Lösung erzeugen sowohl Platinchlorid wie Goldchlorid krystallinische Niederschläge, welche selbst in der Hitze schwer löslich sind. Gegen Salpetersäure ist die Substanz sehr viel beständiger, als die nicht methylirte Verbindung. Sie kann mit der Säure vom spec. Gewicht 1.16 ohne wesentliche Veränderung gekocht werden, löst sich dabei in reichlicher Menge, und beim Erkalten scheidet sich das Nitrat in farblosen, derben Krystallen von wenig charakteristischer Form ab. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich sofort der Geruch nach Mercaptan, während bei der nicht methylirten Verbindung unter denselben Bedingungen Schwefelwasserstoff gebildet wird. Die Zersetzung geht aber in beiden Fällen recht langsam vor sich, nur ist sie bei der Methylverbindung wegen des intensiven Geruches des Mercaptans viel rascher wahrnehmbar. Die Mercaptanbildung beweist, dass das Methyl an Schwefel gebunden ist.

Verwandlung des 7-Methyl-6-thiopurins in 7-Methyl-6-oxypurin.

Erwärmt man das Methylthiopurin mit der 8-fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16, so findet sofort unter vorübergehender Braunfärbung die Oxydation statt, und beim Kochen erfolgt klare Lösung. Wird dasselbe, etwa 10 Minuten fortgesetzt, wobei eine reichliche Gasentwickelung erfolgt, so ist die Reaction beendet, und beim Abkühlen auf 0° krystallisirt in reichlicher Menge das Nitrat des Methyloxypurins, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure vorhanden ist. Die aus dem Nitrat durch Baryt in Freiheit gesetzte Base zeigte den früher angegebenen Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des 7-Methyl-6-oxypurins.

Die Analyse des Präparates ergab:

0.1841 g Sbst.: 0.3234 g CO_2 und 0.0713 g H_2O.

$C_6H_6N_4O$. Ber. C 48.00, H 4.00.
Gef. » 47.91, » 4.30.

7-Methyl-2-äthoxy-6-thiopurin.

Wie oben erwähnt, wird aus dem Methylthiochlorpurin durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure nicht allein das Halogen, sondern auch der Schwefel theilweise abgespalten. Da auch die Wirkung der wässrigen Alkalien auf die Chlorverbindung nicht in einfacher Weise verläuft, sondern zur Bildung von stark riechenden Schwefelproducten führt, so wurde zur Gewinnung des Methyloxythiopurins der Umweg über die Aethoxyverbindung gewählt. Um diese zu bereiten, wird 1 Theil feingepulvertes Methylthiochlorpurin mit einer Lösung von 1.4 Theilen Natrium in 20 Theilen Alkohol unter dauernder Bewegung drei Stunden auf 100° erhitzt. Obschon dabei keine klare Lösung erfolgt, findet doch die Umsetzung vollständig statt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit mit einem Brei von äusserst feinen, wenig gefärbten Nadeln erfüllt, welche das Natriumsalz des Methyläthoxythiopurins sind. Dieselben werden filtrirt, in Wasser gelöst und in der Kälte mit Säuren zersetzt. Das hierbei ausfallende Methyläthoxythiopurin wird sofort filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 90 pCt. des angewandten Chlorkörpers. Die Verbindung wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und für die Analyse bei 110° getrocknet, wobei sie aber kaum an Gewicht verlor.

0.2115 g Sbst.: 0.3561 g CO_2 und 0.0940 g H_2O.

$C_8H_{10}N_4OS$. Ber. C 45.71, H 4.76.
Gef. » 45.91, » 4.93.

Sie löst sich in ungefähr 170 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln. Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer

in Benzol und Aceton. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht, in concentrirter Natronlauge, zumal in der Kälte, viel schwerer löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Ammoniumsalz löst sich ebenfalls in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht und krystallisirt in der Kälte langsam in farblosen Prismen. Das Baryumsalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, welcher sich bei Anwendung von überschüssigem Silbersalz in der Hitze schwärzt.

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr gegen 228° (corr. 234°), erstarrt aber dann sofort wieder, während gleichzeitig eine schwache Gasentwickelung stattfindet, und es entsteht ein neues Product, welches sich zwischen 270° und 280° unter Braunfärbung zersetzt.

7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin.

Der Aethoxykörper löst sich in der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 beim Erwärmen auf dem Wasserbade rasch auf. Unter Gasentwickelung und Verbreitung eines mercaptanähnlichen Geruches erfolgt dann bald die Abspaltung des Methyls und die Krystallisation der Oxyverbindung. Nach 15—20 Minuten ist die Reaction beendet. Nach dem Abkühlen werden die Krystalle filtrirt. Die im Vacuum eingedampfte Mutterlauge giebt eine zweite Krystallisation. Nach dem Umlösen aus heissem Wasser betrug die Ausbeute an reinem Product ungefähr 70 pCt. der angewandten Aethoxyverbindung. Das Präparat enthält ein Molekül Krystallwasser, welches partiell schon bei gewöhnlicher Temperatur und sehr rasch vollständig bei 110° entweicht.

0.3394 g Sbst. verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 110° 0.0328 g H_2O.

$C_6H_6N_4OS + H_2O$. Ber. H_2O 9.00. Gef. H_2O 9.66.

Die trockne Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.1509 g Sbst.: 0.2177 g CO_2, 0.0506 g H_2O.
II. 0.1500 g Sbst.: 0.1886 g $BaSO_4$.

$C_6H_6N_4OS$. Ber. C 39.56, H 3.30, S 17.58.
Gef. » 39.34, » 3.72, » 17.27.

Die Verbindung schmilzt gegen 337° (corr. 343°) unter starker Gasentwickelung. Von kochendem Wasser verlangt sie zur Lösung ungefähr 450 Theile und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus warmem Wasser, worin es ebenfalls recht leicht löslich ist, beim Erkalten in farblosen Prismen. Das Baryumsalz ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten sofort in sehr feinen Nadeln. Von Kaliumchlorat und Salzsäure wird die Verbindung rasch oxydirt unter Bildung von Schwefelsäure, und die Flüssigkeit giebt dann beim Ver-

dampfen die Murexidreaction. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, welcher sich auch bei überschüssigem Silbersalz nur langsam erst gelbroth, dann dunkler färbt.

In warmer, verdünnter Salzsäure löst sich das Methyloxythiopurin erheblich leichter als in Wasser, und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren feine, biegsame Nadeln. Von warmer, verdünnter Salpetersäure wird es rasch oxydirt, es entsteht dabei ein in Wasser recht schwer lösliches Product, dessen Nitrat hübsch krystallisirt und das wahrscheinlich Heteroxanthin ist.

7-Methyl-2.6-dithiopurin.

Dasselbe entsteht beim Erhitzen des Methyldichlorpurins mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumhydrosulfid auf 100°. Verwendet man z. B. auf 1 g der Chlorverbindung 24 ccm einer normalen Lösung von Kaliumhydrosulfid, so ist die Reaction nach drei Stunden beendet. Die klare, gelbe Lösung scheidet dann beim Ansäuern das Methyldithiopurin als dicken, schwach gelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag ab.

Zur Reinigung wurde derselbe in das Baryumsalz verwandelt. Dieses scheidet sich aus der heiss bereiteten Lösung der Substanz in kalt gesättigtem Barytwasser beim Erkalten sofort krystallinisch ab und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, feinen, langen Nadeln erhalten. Versetzt man die heisse, wässrige Lösung des reinen Salzes mit überschüssiger Salzsäure, so fällt das Methyldithiopurin sofort als fast farbloses Pulver aus, welches aus mikroskopisch kleinen, wetzsteinähnlichen Formen besteht. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110° getrocknet.

I. 0.1994 g Sbst.: 0.2662 g CO_2, 0.0616 g H_2O.
II. 0.1710 g Sbst.: 42.6 ccm N (16°, 738 mm).
III. 0.2314 g Sbst.: 0.5443 g $BaSO_4$.

$C_6H_6N_4S_2$. Ber. C 36.36, H 3.03, N 28.28, S 32.32.
Gef. » 36.41, » 3.43, » 28.00, » 32.30.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt; sie färbt sich im Capillarrohr gegen 360° braun und verkohlt bei höherer Temperatur. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht, in concentrirter Lauge viel schwerer löslich. Das Natriumsalz krystallisirt in äusserst feinen, verfilzten Nadeln, das Kaliumsalz in Nadeln oder Prismen. Etwas schwerer löslich ist das Ammoniumsalz, es krystallisirt aus warmem Wasser in kleinen, aber recht schön ausgebildeten, länglichen Tafeln, welche häufig wie eine Combination von Prisma und Doma aussehen. Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Die ammoniakalische ung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt, wenn ein Ueberschuss von Silbersalz angewandt war. In heisser, starker Salzsäure löst sich das Methyldithio-

purin recht schwer, dagegen wird es von verdünnter, warmer Salpetersäure rasch oxydirt und gelöst. Ebenso leicht wird es von Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzt, indem viel Schwefelsäure entsteht; die Flüssigkeit giebt aber beim Verdampfen die Murexidreaction entweder gar nicht, oder nur sehr schwach.

Verwandlung des 7-Methyltrichlorpurins in zwei isomere Methylthiopurine.

Werden 5 g feingepulvertes 7-Methyltrichlorpurin mit 33 ccm einer Normallösung von Kaliumhydrosulfid (1 1/2 Mol.) bei 0° geschüttelt, so ist nach 2 1/2 Stunden der allergrösste Theil davon verändert. Es findet hierbei aber keine klare Lösung statt, weil dafür die Menge des Kaliumhydrosulfids nicht ausreicht. Aus der filtrirten Lösung fällt durch Salzsäure der grössere Theil des Reactionsproductes als schwach gelber, voluminöser Niederschlag aus; der Rest desselben befindet sich, neben wenig unverändertem Methyltrichlorpurin, in dem Rückstand. Um ihn daraus zu gewinnen, wird derselbe mit eiskaltem, verdünntem Alkali rasch ausgelaugt und die sofort filtrirte Flüssigkeit ebenfalls mit Salzsäure gefällt. Längere Wirkung des Alkalis ist hierbei zu vermeiden, weil sonst aus dem Methyltrichlorpurin das ebenfalls lösliche Methyl-8-oxydichlorpurin entstehen kann. Nach den Analysen besteht das so gewonnene Product zum grössten Theil aus Methylthiodichlorpurin, enthält aber etwa 15—20 pCt. eines Methyldithiochlorpurins. Wie schon erwähnt, habe ich auf die Trennung dieser Körper verzichtet und das Rohproduct direct reducirt.

Zu dem Zwecke wurde dasselbe mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 übergossen und nach Zusatz von überschüssigem Jodphosphonium erst 1/2 Stunde bei etwa 50° geschüttelt, dann auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine klare, rothe Flüssigkeit entstanden war, und schliesslich noch 5 Minuten lang über freier Flamme gekocht. Beim Erkalten schieden sich dann schwach gelbe, meist zu Kugeln vereinigte Nadeln oder Prismen aus. Dieselben waren grösstentheils jodwasserstoffsaures 7-Methyl-6-thiopurin, enthielten aber auch das Jodhydrat einer schwefelreicheren Verbindung. Sie wurden in Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, wobei die Ammoniaksalze der Thiopurine zerfallen, und der Rückstand mit ungefähr der 60-fachen Menge Wasser ausgekocht. Dabei bleibt der schwer lösliche, schwefelreiche Körper zurück, während das 7-Methyl-6-thiopurin in Lösung geht und beim Erkalten rein auskrystallisirt. Seine Menge betrug etwa 40 pCt. des angewandten rohen Chlorthioproductes.

I. 0.2480 g Sbst.: verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0250 g H_2O.
II. 0.1484 g Sbst.: 0.2365 g CO_2, 0.0512 g H_2O.
III. 0.1734 g Sbst.: 0.2487 g $BaSO_4$.
IV. 0.1575 g Sbst.: 46.2 ccm N (17°, 745 mm).

$C_6H_6N_4S + H_2O$. Ber. H_2O 9.78. Gef. H_2O 10.08.
$C_6H_6N_4S$. Ber. C 43.37, H 3.61, N 33.73, S 19.28.
Gef. » 43.46, » 3.83, » 33.36, » 19.69.

Die Substanz zeigte alle Eigenschaften, welche zuvor von dem 7-Methyl-6-thiopurin angegeben sind, und wurde zur völligen Identificirung sowohl methylirt als auch durch Salpetersäure in das 7-Methyl-6-oxypurin übergeführt.

Die jodwasserstoffsaure Mutterlauge enthält noch etwas 7-Methyl-6-thiopurin und ausserdem die Gesammtmenge der isomeren Verbindung. Zur Gewinnung der letzteren wird sie unter vermindertem Druck abgedampft, und der Rückstand nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft. Beim Auslaugen mit kaltem Wasser bleibt das Gemenge der beiden Methylthiopurine zurück. Durch 3–4-maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird daraus das neue Methylthiopurin in farblosen, feinen, vierseitigen Blättchen vom Schmp. 241—242° (corr. 248—249°) gewonnen. Dasselbe hat zum Unterschied von dem 7-Methyl-6-thiopurin kein Krystallwasser. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0.1631 g Sbst.: 0.2590 g CO_2, 0.0548 g H_2O.

$C_6H_6N_4S$. Ber. C 43.37, H 3.61.
Gef. » 43.31, » 3.73.

In heissem Wasser ist die Verbindung etwas schwerer löslich, als die isomere; sie löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak. Das Ammoniumsalz krystallisirt bei genügender Concentration in sehr kleinen Prismen. In heisser, verdünnter Salzsäure ist die Substanz auch leicht löslich, und in der Kälte krystallisirt das Hydrochlorat in hübschen, ziemlich dicken Prismen oder Platten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen farblosen, amorphen Niederschlag, welcher sich beim Kochen, wenn ein Ueberschuss von Silbernitrat angewandt war, rasch schwärzt. Warme verdünnte Salpetersäure oxydirt und löst den Körper schnell, dabei scheint aber kein Methyloxypurin zu entstehen.

7-Methyltrithiopurin.

Wird 1 g Methyltrichlorpurin mit 25 ccm einer Normallösung von Kaliumhydrosulfid erst bei gewöhnlicher Temperatur bis zur klaren Lösung geschüttelt und dann im verschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 100° erhitzt, so ist sämmtliches Halogen abgelöst, und aus der gelben Flüssigkeit scheidet sich beim längeren Stehen in der Kälte das saure Kaliumsalz des Methyltrithiopurins zum allergrössten Theil in feinen, schwach gelben Nadeln ab. Dasselbe lässt sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle leicht ganz rein gewinnen und liefert dann, in wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt, das reine Methyltrithiopurin als

schwefelgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Dasselbe enthält 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0.3304 g Sbst.: bei 100° getrocknet, verloren bei 1-stünd. Erhitzen auf 130° 0.0234 g H_2O.

II. 0.2194 g Sbst.: 41.2 ccm N (14°, 760 mm).

III. 0.2027 g Sbst.: 38.2 ccm N (15°, 759 mm).

IV. 0.2421 g Sbst.: 0.6888 g $BaSO_4$.

$C_6H_6N_4S_3 + H_2O$. Ber. H_2O 7.26, N 22.58, S 38.71.
Gef. » 7.08, » 22.09, 22.04, » 39.08.

Die wasserfreie Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0.1789 g Sbst.: 0.2042 g CO_2, 0.0472 g H_2O.

II. 0.1974 g Sbst.: 0.2268 g CO_2, 0.0477 g H_2O.

$C_6H_6N_4S_3$. Ber. C 31.30, H 2.61.
Gef. » 31.13, 31.33, » 2.93, 2.68.

Die Ausbeute ist fast quantitativ, wenn man das Kaliumsalz bei der Darstellung bei 0° etwa 6 Stunden auskrystallisiren lässt.

Das 7-Methyltrithiopurin beginnt, im Capillarrohr erhitzt, gegen 320° braun zu werden und verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es ist in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton sehr schwer, in Benzol so gut wie unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es in mikroskopisch kleinen, wetzsteinähnlichen Formen, welche oft zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Auch in heisser, starker Salzsäure ist es recht schwer löslich, wird dagegen von concentrirter Schwefelsäure leicht aufgenommen und daraus durch Wasser wieder gefällt. Ueberschüssige Alkalien lösen die Verbindung leicht und fast ohne Farbe. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Einleiten von Kohlensäure und genügender Concentration die schwerer löslichen sauren Alkalisalze ab, die Kaliumverbindung in den schon erwähnten Nädelchen, die Natriumverbindung in kleinen, wetzsteinähnlichen Formen. Aus heissem Wasser können beide Salze leicht umkrystallisirt werden. Ebenso gut krystallisirt das saure Ammoniumsalz aus der warmen, wässrigen Lösung in feinen, schwach gelben Nadeln, während das neutrale Ammoniumsalz viel löslicher ist. Das neutrale Baryumsalz ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen rasch in feinen Nadeln. Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen schönen, gelben Niederschlag, welcher sich beim Kochen, auch wenn überschüssiges Silbernitrat zugegen ist, nur langsam dunkler färbt. Von Salpetersäure wird die Verbindung leicht oxydirt und gelöst.

Trithiopurin.

Für die Gewinnung eines reines Präparates ist es vortheilhaft, einen ziemlich grossen Ueberschuss von Kaliumhydrosulfid anzuwenden. Bei Benutzung von Normallösung empfiehlt es sich, auf 1 g entwässertes Trichlorpurin 36 ccm, d. i. 8 Moleküle Kaliumhydrosulfid-

lösung zu nehmen und im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf 100° zu erhitzen. Die klare, gelbe Flüssigkeit scheidet beim längeren Stehen das saure Kaliumsalz des Trithiopurins in kleinen, gelben Nadeln ab. Für die Isolirung ist es aber bequemer, die Flüssigkeit direct mit Salzsäure zu versetzen, wobei das in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Trithiopurin als dicker, gelber Niederschlag ausfällt. Es wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in das schön krystallisirende Baryumsalz verwandelt. Zu dem Zweck löst man es kochend in Barytwasser, welches bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, und lässt die heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten. Dabei krystallisirt das Salz in hübschen, schwach gelben Nadeln. Die durch Eindampfen concentrirte Mutterlauge gab eine zweite, nicht unbeträchtliche Krystallisation. Zur völligen Reinigung wird das Salz nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Versetzt man dann seine heisse Lösung mit Salzsäure, so fällt das reine Trithiopurin als undeutlich krystallinische, canariengelbe Masse aus. Die Ausbeute an diesem reinen Präparat betrug 70 pCt. des angewandten Trichlorpurins. Für die Analyse wurde das Product bei 110° getrocknet, wobei es aber kaum an Gewicht verlor.

I. 0.1913 g Sbst.: 0.1938 g CO_2 und 0.0371 g H_2O.
II. 0.1805 g Sbst.: 38.7 ccm N (12°, 764 mm).
III. 0.2037 g Sbst.: 0.6606 g $BaSO_4$.

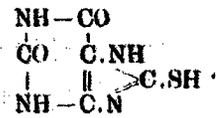
$C_5H_4N_4S_3$. Ber. C 27.77, H 1.85, N 25.92, S 44.44.
Gef. » 27.63, » 2.15, » 25.59, » 44.54.

Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt, bei höherer Temperatur verkohlt sie. In Wasser und Alkohol ist sie ausserordentlich schwer löslich, ziemlich leicht wird sie von kalter, concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser daraus wieder gefällt. In überschüssigen Alkalien ist sie ebenfalls sehr leicht löslich, desgleichen in Soda sowie in überschüssigem, verdünntem Ammoniak. Aus der stark eingedampften, ammoniakalischen Lösung krystallisirt beim Erkalten ein Ammoniumsalz in sehr feinen, meist zu Büscheln oder Kugeln verwachsenen, biegsamen Nadeln. Sättigt man die concentrirte Lösung des Trithiopurins in Kalilauge mit Kohlensäure, so scheidet sich ein saures Kaliumsalz in feinen, gelben Nadeln ab; dasselbe ist in warmem Wasser leicht löslich. Am schönsten ist das schon erwähnte Baryumsalz. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben, amorphen Niederschlag, welcher beim Kochen dichter wird und sich etwas stärker röthlich-gelb färbt. Hat man einen Ueberschuss von Silbernitrat angewandt, so färbt sich das unlösliche Product beim längeren Kochen dunkel. Jedenfalls aber ist das Trithiopurin gegen Silberlösung viel beständiger, als die Harnsäure.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 oxydirt die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnte Salpetersäure thut dasselbe

beim Erwärmen. Beim Kochen mit der starken Säure wird sie gelöst und ganz zerstört. Desgleichen wird die Verbindung beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzt und gelöst, die Flüssigkeit giebt aber beim Verdampfen nur ganz schwach die Murexidreaction.

2.6-Dioxy-8-thiopurin.



Da in dem Bromxanthin das Halogen sehr fest gebunden ist, so muss man für die Darstellung des Thiokörpers einen grossen Ueberschuss von Kaliumhydrosulfid anwenden und die Temperatur auf 120° steigern.

Dem entsprechend wurden 3 g reines Bromxanthin mit 75 ccm einer Normallösung von Kaliumhydrosulfid im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung drei Stunden auf 120° erhitzt. Es geht dabei völlig in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz des Dioxythiopurins als schwach gelb gefärbte, voluminöse Masse ab. Dieselbe wird nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser durch Erwärmen wieder gelöst, und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt der Thiokörper als schwach gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. des angewandten Bromxanthins. Da das Rohproduct noch wenig Brom enthielt, so wurde es mit Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.96 und etwas Jodphosphonium 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es nur zum kleineren Theil in Lösung geht, dann die Mischung mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand zunächst mit 13-procentiger Salzsäure ausgekocht und endlich in heissem, verdünntem Ammoniak gelöst. Beim Ansäuern fällt dann das reine Dioxythiopurin als fast farbloses, schweres Pulver aus. Das über Schwefelsäure getrocknete Präparat enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim mehrstündigen Erhitzen auf 150° völlig entweicht.

I. 0.2743 g Sbst. verloren bei 150°: 0.0245 g H_2O.

$C_5H_4N_4SO_2 + H_2O$. Ber. H_2O 8.91. Gef. H_2O 8.93.

Die wasserfreie Substanz gab folgende Zahlen:

II. 0.2073 g Sbst.: 0.2480 g CO_2 und 0.0438 g H_2O.

III. 0.1778 g Sbst.: 47.4 ccm N (16°, 745 mm).

IV. 0.1968 g Sbst.: 0.2457 g $BaSO_4$.

$C_5H_4N_4SO_2$. Ber. C 32.61, H 2.17, N 30.43, S 17.39.

Gef. » 32.62, » 2.34, » 30.46, » 17.15.

Das 2.6-Dioxy-8-thiopurin verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Es ist in Wasser und selbst in starker Salzsäure sehr schwer löslich, wird dagegen ziemlich leicht von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Die neutralen Alkalisalze lösen sich auch in

kaltem Wasser sehr leicht; beim Einleiten von Kohlensäure entstehen die sauren Salze, von welchen die Kaliumverbindung aus warmem Wasser in äusserst feinen, biegsamen Nadeln krystallisirt. Das neutrale Baryumsalz ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und fällt beim Erkalten als undeutlich krystallinisches Pulver aus. Das Ammoniaksalz krystallisirt aus warmem Wasser, worin es leicht löslich ist, in feinen Nädelchen; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben, amorphen Niederschlag. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Dioxythiopurin rasch oxydirt und gelöst, und die Flüssigkeit giebt beim Verdampfen stark die Murexidreaction.

Das Dioxythiopurin hat die gleiche Zusammsetzung wie die von Nencki[1]) vor 27 Jahren beschriebene Urosulfinsäure. Ob es damit identisch oder isomer ist, kann ich noch nicht sagen, weil dazu ein directer Vergleich beider Körper nöthig ist. Ich hoffe, diese Lücke später ausfüllen zu können.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. Paul Hunsalz und Dr. Friedrich Hübner unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

---

81. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Ammoniumhyperoxyd.

(Eingegangen am 28. Februar.)

In der vorigen Notiz[2]) haben wir unsere Vermuthungen über die Möglichkeit der Darstellung von wasserfreiem Ammoniumhyperoxyd ausgesprochen. Jetzt ist es uns gelungen, solch ein Ammoniumhyperoxyd zu erhalten. Um es darzustellen, haben wir dasselbe Verfahren angewendet, wie früher, nur wurde jetzt eine gesättigte ätherische Lösung von Wasserstoffhyperoxyd genommen. (Bei unseren Versuchen haben wir stets über Natrium destillirten Aether gebraucht.)

Die Mischung von ätherischem Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak wurde einer allmählichen Abkühlung bis -40^0 unterworfen. Dabei bildete sich eine feste, körnige, krystallinische Masse, welche den Wänden des Gefässes stark anhaftete. Diese Masse wurde nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung ein Mal mit abgekühltem Aether durchgewaschen. Darnach wurden die Krystalle auf eine bis -40^0 abgekühlte poröse Thonplatte gebracht, stark durchgepresst und in ein ebenso abgekühltes gläsernes Gefäss mit einem eingeschliffenen Stöpsel gelegt und nach dem Abwägen der Analyse unterworfen.

---

[1]) Diese Berichte 5, 45. [2]) Diese Berichte 31, 152.

Die Resultate der Analysen:

$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$. Ber. H_2O_2 66.66, NH_3 33.33.
Gef. » 66.66, 67.14, » 33.77, 32.4.

Also zeigen auch die Analysen des wasserfreien Ammoniumhyperoxydes, dass seine beständigste Form $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$ ist.

Ammoniumhyperoxyd zersetzt sich in Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak sogar bei — 40°, wenn der partielle Druck von Ammoniak gering ist. Dadurch erklärt sich, weshalb in der Analyse No. 2 der Ammoniakgehalt etwas geringer, als der berechnete ist; dadurch erklärt sich ebenfalls, weshalb wir früher [1]), bei wiederholtem Durchwaschen der Krystalle mit Aether, ein Ammoniumhyperoxyd von der Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2$ erhielten.

Zur Feststellung der krystallinischen Form des Ammoniumhyperoxyds legten wir seine Krystalle auf einen bis — 40° abgekühlten Objectträger, stellten das Polarisationsmikroskop an freier Luft, deren Temperatur — 15° betrug, auf und machten unsere Untersuchungen bei solchen Bedingungen. Die Krystalle erwiesen sich als isotrop und gehörten zum regulären System, es waren Würfel.

Während Ammoniumhyperoxyd bei — 40° in einer ammoniakfreien Atmosphäre in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumhydroxyd und Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur fängt es an rasch Sauerstoff und Ammoniak zu entwickeln; die Reaction ist in einigen Stunden vollendet; dabei bilden sich nur Spuren von Ammoniumnitrit; der geringen Mengen wegen ist die quantitative Bestimmung dieses Productes unmöglich durchzuführen, und das Vorhandensein desselben ist nur durch qualitative Reactionen festgestellt worden.

Zum Versuch der Zersetzung wurden 0.2663 g wasserfreien Ammoniumhyperoxydes genommen.

Entwickelt sind 60.9 ccm Sauerstoff.
Berechnet » 59 » »

Der kleine Ueberschuss des Sauerstoffes wird dadurch erklärlich, dass zur Analyse Krystalle genommen wurden, welche etwas mehr Wasserstoffsuperoxyd enthielten, als es der Theorie entspricht (siehe Analyse No. 2).

Also verläuft die Reaction der Zersetzung des wasserfreien Ammoniumhyperoxydes bei gewöhnlicher Temperatur nach folgender Gleichung:

$$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2NH_4 . OH + O_2.$$

[1]) Diese Berichte 30, 3145.

Mit anderen Worten: diese Reaction verläuft ganz ebenso, wie, nach Fairley's Untersuchungen[1]), die Zersetzung von Natriumsuperoxyd bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet:

$$Na_2O_2 + H_2O_2 = 2NaOH + O_2.$$

Bei der Zersetzung des Ammoniumhyperoxydes in wässrigen Lösungen bildet sich, wie wir schon angedeutet haben[2]), ausser Sauerstoff auch noch eine merkbare Menge von Ammoniumnitrit; also kann die Reaction der Zersetzung in wässrigen Lösungen durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden:

$$1.\ (NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2NH_4.OH + O_2.$$

$$2.\ 2NH_3 + 3H_2O_2 = NH_4.NO_2 + 4H_2O.$$

Zur Untersuchung dieser Reaction sind zwei parallele Versuche angestellt worden; bei einem derselben wurde nach der Formel: $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$ 50 ccm wässriger 2.5-procentiger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und 2.7 ccm 23.5-procentiger Lösung von Ammoniak genommen, bei einem anderen ebenfalls 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2.7 ccm Ammoniak und 159 ccm Wasser, sodass die Concentration im letzten Falle 4-mal schwächer war.

Im ersten Falle bildete sich 0.0169 g $NH_4.NO_2$.
» zweiten » » » 0.0323 » $NH_4.NO_2$.

Die Reaction war innerhalb 4 Tagen beendet.

Diese Reaction deutet daraufhin, dass das Ammoniumhyperoxyd in wässriger Lösung theilweise als solches existirt, theilweise im Zustande der Dissociation sich befindet:

$$2NH_3 + 2H_2O_2 \rightleftharpoons (NH_4)_2O_2 + H_2O_2.$$

Dabei steigt die Dissociation mit der Verdünnung, wodurch auch die Bildung von Ammoniumnitrit in grösserer Menge bei verdünnter Lösung bedingt wird, trotzdem übrigens bei sehr starker Verdünnung die Reaction augenscheinlich anders verläuft — es bildet sich weniger Ammoniumnitrit.

Als Beweis dafür können folgende zwei Versuche über die Zersetzung der wässrigen Lösung des Ammoniumhyperoxyds bei der Temperatur + 47° dienen. Zu diesen Versuchen sind dieselben Mengen Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, wie in den beiden vorigen Versuchen genommen worden:

1. 50 ccm 25-procentiger wässriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und eine äquivalente Menge Ammoniak für die Formel $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$.

Gefunden	380 ccm Sauerstoff,
zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht	23 » »
	403 ccm Sauerstoff.

Berechnet: 411 ccm.
Erhalten: 0.043 g $NH_4.NO_2$.

[1]) Fairley, Journ. Chem. soc. I (1877), 126.
[2]) Diese Berichte 31, 152.

2. 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd und die äquivalente Menge Ammoniak für $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$ und 159 ccm Wasser.

Gefunden	370 ccm Sauerstoff,
zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht	30 » »
	400 ccm Sauerstoff.

Berechnet: 411 ccm.
Erhalten: 0.057 g $NH_4 . NO_2$.

Man ersieht daraus, dass bei + 47° mehr Ammoniumnitrit, als bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird, wie man es auch erwarten konnte, da bei + 47° die Dissociation des Ammoniumhyperoxydes grösser sein muss. Die Menge des Wasserstoffhyperoxydes, wie es auch M. Traube [1]) gezeigt hat, hat seinerseits eine Wirkung auf die Menge des gebildeten Ammoniumnitrits: je grösser die Menge von Wasserstoffsuperoxyd auf eine gewisse Menge von Ammoniak ist, desto mehr Ammoniumnitrit bildet sich dabei, wie folgende Versuche zeigen:

1. 86 ccm Wasserstoffsuperoxyd (1.6 pCt.); 3 ccm Ammoniak (23.3 pCt.); gefunden 0.018 g Ammoniumnitrit.
2. 172 ccm Wasserstoffsuperoxyd (1.6 pCt.); 3 ccm Ammoniak (23.3 pCt.); gefunden 0.0366 g Ammoniumnitrit.

Daraus folgt, dass die Menge des gebildeten Ammoniumnitrits der Menge des Wasserstoffsuperoxydes proportional ist.

Aus dem Angegebenen ist zu ersehen, dass die Bildung des Sauerstoffes bei der Wirkung des Ammoniaks auf Wasserstoffsuperoxyd nicht eine Folge der katalytischen Wirkung des Ammoniaks ist, wie es M. Traube [2]) meint, sondern die Folge der Reaction zwischen Ammoniumsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd, einer Reaction, welche der Wirkung von Natriumsuperoxyd auf Wasserstoffsuperoxyd gleich ist.

Odessa. Universität, 18. Februar 1898.

82. Armand Gautier: Ueber die Synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 3. März.)

Im Bande 30, S. 3151, der Deutschen Chemischen Gesellschaft befindet sich eine Mittheilung des Hrn. E. Fischer, in welcher er behauptet, bei der Wiederholung meiner Versuche [3]) vom Jahre 1884 (über die Synthese von Xanthinkörpern, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure) nach meiner Methode ein Product zu erhalten,

[1]) M. Traube, diese Berichte 22, 1496.
[2]) l. c. [3]) Compt. rend. 98, S. 1523.

welches zwar in vielen Eigenschaften mit dem Xanthin übereinstimmt, jedoch nicht die Murexidreaction giebt, somit weder Xanthin noch Methylxanthin sein könne. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass ich in der betreffenden Mittheilung bemerkte, dass beim Erhitzen von Cyanwasserstoff mit Wasser und Essigsäure der grösste Theil der Cyanwasserstoffsäure in Azulmin und in verschiedene andere Verbindungen übergeht, welche letztere sich sehr der Familie der Harnsäure und des Xanthins nähern, während das Xanthin und das Methylxanthin sich nur in sehr kleinen Mengen bilden. E. Fischer erhielt auf diesem Wege 0.16 g einer Substanz, die zwar sehr ähnlich dem Xanthin, doch nicht mit diesem identisch ist.

Ich meinerseits habe das Xanthin, das ich durch diese Synthese erhalten habe, durch die Analyse sowohl, wie auch durch folgende Reactionen charakterisirt:

Die Löslichkeit in kaltem oder warmem Wasser ist sehr gering (kleiner als $^1/_{1000}$); löslich in verdünnten Mineralsäuren oder verdünnten Alkalien; wird durch Bleiacetat nicht gefällt; wird nur in der Wärme durch Kupferacetat gefällt; giebt mit Silbernitrat gelatinöse Verbindungen; es ist schwer löslich in Ammoniak; die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbersalzen flockige Niederschläge, mit Sublimat einen dichten Niederschlag; das Chlorplatinat ist löslich; das Goldsalz krystallisirt in schuppenförmigen Nadeln; das Nitrat ist amorph und unbeständig; endlich dadurch, dass durch Behandlung mit Salpetersäure und Zugabe von wenig Kalilauge zum trocknen Product beim Verdampfen eine blaue Farbe auftritt, die purpurroth und dann rosa wird. Alle diese Reactionen sind dem Xanthin eigen und mit geringen Abweichungen auch den anderen Verbindungen dieser Gruppe.

Ich wollte die Verbindungen, welche sich neben Xanthin bei dieser Reaction bilden, studiren, besonders die schön krystallisirenden Substanzen, welche ich mit dem Namen Protazumin ($C_{11}H_{12}N_{12}O$) bezeichnet habe, und die zwei sauren Verbindungen, die eine blau, die andere purpurroth, die gleichzeitig entstehen. Durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, sah ich mich genöthigt, dieses Thema zu vernachlässigen; doch die Mittheilungen des Hrn. E. Fischer veranlassen mich, diese Untersuchungen von Neuem aufzunehmen, um sie zu vervollständigen und zu generalisiren. Ich werde dann eingehend auf die durch Hrn. Fischer gemachten Beobachtungen zurückkommen.

83. Heinrich Hamberger: Ueber Bildung von metallischem Natrium aus Natriumsuperoxyd.

[Elektrochemisches Laboratorium. Neheim a. d. Ruhr.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Das Natriumsuperoxyd gestattet mit Leichtigkeit die Darstellung von metallischem Natrium als Vorlesungsversuch, da es mit Kohlenstoff und den Erdalkalicarbiden bei schwachem Erhitzen unter Bildung von Natrium reagirt.

Natriumsuperoxyd und Kohlenstoff.

Natriumsuperoxyd und Kohlenstoff — Holzkohle, Cokes oder Graphit — werden in gepulvertem Zustande gemengt und im bedeckten Tiegel schwach erwärmt (300—400°), wobei die Einwirkung unter heftigem Erglühen eintritt. Die dabei entstehende Temperatur ist so hoch, dass das Natrium zum grössten Theile an den Deckel und die obere Tiegelwandung destillirt, wo es sich nach dem Erkalten als Belag oder in Tropfen vorfindet.

$$3\,Na_2O_2 + 2\,C = 2\,Na_2CO_3 + Na_2.$$

Wegen der Heftigkeit der Reaction kann man nur mit wenigen Gramm arbeiten.

Natriumsuperoxyd und Calciumcarbid.

Die Ausführung erfolgt wie oben angegeben, und die Reaction verläuft mit derselben, fast explosionsartigen Heftigkeit, wobei das Natrium an die kälteren Theile des Tiegels destillirt. Die Einwirkung erfolgt in der Weise, dass neben metallischem Natrium Calciumoxyd und Natriumcarbonat entsteht:

$$7\,Na_2O_2 + 2\,CaC_2 = 2\,CaO + 4\,Na_2CO_3 + 3\,Na_2.$$

Wendet man Mischungsverhältnisse mit überschüssigem Carbid an, so wird amorpher Kohlenstoff abgeschieden, bezw. es bleibt neben abgeschiedenem Kohlenstoff Carbid unzersetzt.

1) $2\,Na_2O_2 + CaC_2 = CaO + Na_2CO_3 + Na_2 + C.$

2) $2\,Na_2O_2 + 2\,CaC_2 = CaO + Na_2CO_3 + Na_2 + C + CaC_2.$

Beim Zersetzen des Rückstandes mit Wasser entweicht im ersten Falle Wasserstoff — da ein Theil des Natriums in der Schmelze zurückbleibt — im zweiten Falle Wasserstoff und Acetylen; mit Salzsäure entwickelt sich Kohlensäure und amorphe, flockige Kohle bleibt zurück.

Neheim a. d. Ruhr, Februar 1898.

84. Oscar Piloty: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 3. März.)

Vor kurzer Zeit habe ich in diesen Berichten (30, S. 3161) mitgetheilt, dass Dioxyacetoxim durch Brom unter Entbindung von Stickoxydul und Bromwasserstoff und vorübergehender Blaufärbung in das Dioxyaceton selbst verwandelt wird. Als ich nun diese Reaction auf Oxime vom Typus des Acetoxims übertragen wollte, stellte sich heraus, dass hier die Einwirkung des Broms bei einem Zwischenstadium Halt macht und dass sich die entstehenden Producte sehr wohl isoliren lassen.

Durch das Formelbild:

$$(CH_3)_2C{:}N.OH + Br_2 \rightarrow (CH_3)_2C{<}^{NO}_{Br} + HBr,$$

lässt sich die zwischen Acetoxim und Brom stattfindende Wechselwirkung veranschaulichen, wenn man festhält, dass durch dies Schema nur angegeben werden soll, bei welchem Endstadium der Umwandlung das Acetoxim anlangt.

Man kann wohl annehmen, dass beim Dioxyacetoxim die Reaction ebenso verläuft, zumal auch dort sich ähnliche Erscheinungen (Blaufärbung) einstellen, dass aber in diesem Falle das Zwischenglied durch die Einwirkung des Wassers sofort unter Bildung von Keton, Stickoxydul und Bromwasserstoff zerfällt. Es findet somit jene so eigenthümliche Reaction durch die Auffindung des Zwischengliedes beim Acetoxim ihre befriedigende Erklärung.

Nicht dies allein jedoch war es, das mich an der genannten Umwandlung des Acetoxims durch Brom festhielt; vielmehr sind es die ausserordentlich merkwürdigen Eigenschaften der entstehenden Verbindung, sowie ihre nahe Beziehung zu den Pseudonitrolen, die mir der Beachtung werth erschienen.

Die Constitution der letzteren ist noch eine Streitfrage. Der Entdecker derselben, V. Meyer[1]), betrachtete die Pseudonitrole zuerst als echte Nitrosoverbindungen. Als R. Scholl[2]) aber dieselben bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf entsprechende Ketoxime erhielt, glaubte V. Meyer[3]) die Möglichkeit in's Auge fassen zu müssen, dass die genannten Verbindungen vielleicht als Salpetersäureester der Oxime aufzufassen seien. So wenig wahrscheinlich diese letztere Anschauung auch ist, so konnte doch bisher eine experimentelle Entscheidung darüber nicht herbeigeführt werden. Ich glaube dies durch folgende Betrachtung thun zu können.

[1]) Ann. d. Chem. 175, 120. [2]) Diese Berichte 21, 508.
[3]) Vergl. Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson.

Es sind zwei isomere Acetoximabkömmlinge mit dem Complex $= C(NO)Br$, denkbar; der eine wäre der Unterbromigsäureester des Acetoxims, $(CH_3)_2C:NOBr$, der andere wäre Bromnitrosopropan, $(CH_3)_2C<^{NO}_{Br}$. Wenn beide Verbindungen neben einander bestehen würden, und es würde das Bromnitrosopropan verwandte Eigenschaften besitzen, wie die Pseudonitrole, so müsste darin ein Beweis erblickt werden, dass die letzteren ebenfalls Nitrosokörper sind.

Den Unterbromigsäureester habe ich bisher noch nicht erhalten, jedoch Möhlau und Hoffmann[1]) haben durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim den Unterchlorigsäureester dargestellt und daneben das Auftreten eines blauen Oeles beobachtet, das sie jedoch nicht isoliren konnten. Dieser Ester ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und zeigt nicht die mindeste Aehnlichkeit mit den Pseudonitrolen. Man kann annehmen, dass der Unterbromigsäureester ebenfalls beständig ist und ähnliche Eigenschaften wie das Chlorderivat besitzt.

Ich habe nun das Bromnitrosopropan gewonnen und die Eigenschaften desselben — die blaue Farbe, die Flüchtigkeit, der stechende Geruch — stimmen mit denjenigen des entsprechenden Propylpseudonitrols so vollkommen überein, dass kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen kann, dass die erste Ansicht V. Meyer's, die Pseudonitrole seien echte Nitrosoverbindungen, die richtige ist.

Schon v. Baeyer[2]) hat übrigens darauf aufmerksam gemacht, dass die Auffassung der Pseudonitrole als wahre Nitrosoverbindungen als bewiesen angesehen werden müsse, wenn es gelingen sollte, jenes von Möhlau und Hoffmann beobachtete blaue Oel zu isoliren und als Isomeres des Unterchlorigsäureesters zu erkennen. Es fehlte jedoch damals die Kenntniss der Natur jener blauen Verbindung.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass schon R. Scholl[3]) die Beobachtung gemacht hat, dass Brom mit Acetoxim ein blaugefärbtes Oel liefert. Er hat dasselbe nicht isoliren können und die Blaufärbung für unwesentlich gehalten. Er war der Ansicht, dass sich hauptsächlich Unterbromigsäureester des Acetoxims bildete, und vielleicht ist diese Voraussetzung auch richtig bei den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen. Dass die beobachtete Blaufärbung jedoch, wie R. Scholl vermuthete, von in geringer Menge gebildetem Pseudonitrol herrühre, ist, wie die nachstehenden Experimente beweisen werden, nicht richtig.

[1]) Diese Berichte 20, 1505.

[2]) Diese Berichte 28, 650. [3]) Diese Berichte 21, 507.

Brom-2-nitroso-2-propan.

50 g Acetoxim wurden in 500 ccm Wasser gelöst und dazu 60 g Pyridin gegeben. In die klare, auf 0° abgekühlte Lösung wurden in kleinen Portionen 100 g Brom unter tüchtigem Schütteln eingetragen. Sehr rasch und unter geringer Erwärmung wird das Brom aufgenommen. Wo das Brom in die Flüssigkeit fliesst, bildet sich ein gelbes Oel und die Lösung nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Ist die letztere in reines Blau umgeschlagen, so muss von Neuem Brom zugesetzt werden. Es scheidet sich allmählich ein schweres, tiefblaues Oel ab, indem zugleich dem Gefäss ein äusserst stechender Geruch entsteigt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass sich auf erneuten Zusatz von Brom moosgrüne Krystalle abscheiden, die nur ganz träge wieder verschwinden, und dass sich etwas Gas entwickelt. Es hat sich dann am Boden des Gefässes eine beträchtliche Menge eines tief dunkelblauen Oeles von der Farbe der alkalischen Kupferlösung abgeschieden, die überstehende Flüssigkeit ist ebenfalls dunkelblau gefärbt. Im Scheidetrichter wird das Oel abgehoben, zweimal mit Wasser gewaschen und durch ein trockues Filter filtrirt. Beim Versuch, dasselbe mit entwässertem Kupfersulfat zu trocknen, zersetzte sich das Oel äusserst heftig. Es wird deshalb gleich im Vacuum aus einem auf 30° erwärmten Wasserbad in eine mit einer Kältemischung gekühlte Vorlage destillirt. Etwas Wasser, sowie eine Spur einer leicht flüchtigen und einer etwas schwerer flüchtigen festen Substanz sind die steten Begleiter des mehrmals destillirten Oeles. Die Ausbeute beträgt ca. 40 g. Bei der Destillation hinterbleibt eine sehr geringe Menge einer farblosen höher siedenden Flüssigkeit, gemischt mit einigen farblosen Krystallen. Ich konnte jedoch bisher von diesen Substanzen nicht genügende Mengen sammeln, um sie der Untersuchung zu unterwerfen.

Die ganze Operation nimmt einschliesslich der Reinigung bei obigen Mengenverhältnissen kaum mehr als eine Stunde in Anspruch, und es dürfte das Bromnitrosopropan wohl der bisher am leichtesten zugängliche Vertreter der Klasse der wahren Nitrosoverbindungen sein, da man sich auch das Ausgangsmaterial in sehr kurzer Zeit verschaffen kann.

Das Bromnitrosopropan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ultramarinblauer Farbe und unbeschreiblich stechendem, unangenehmem Geruch, etwa wie die Gerüche von Brom und Acrolein zusammen. In einer Aether-Kohlensäure-Mischung erstarrt sie zu einer blauen, blättrigen Masse, die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt. Der Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Druck bei ca. 83°, doch erfolgt bei dieser Temperatur schon merkliche Zersetzung. Unter 161 mm siedet das Oel bei 41.5°, unter 74 mm bei 29° und unter 26 mm bei 12.5°.

Die Dämpfe des Nitrosokörpers sind farblos und greifen die Schleimhäute der Nase und der Augen auf's Heftigste an und verursachen einen dumpfen Kopfschmerz.

Der Unterchlorigsäureester des Acetoxims siedet bei 134°, der Unterbromigsäureester wird eher höher als niedriger sieden, sodass der niedrige Siedepunkt und die hervorstechenden Eigenschaften keinen Zweifel darüber lassen, dass eine von jenem Ester total verschiedene Substanz vorliegt.

Die Analyse des Körpers bot wegen der ausserordentlichen Flüchtigkeit und der Leichtigkeit, mit welcher eine äusserst stürmische Zersetzung eintritt, einige Schwierigkeit. Nur durch sehr häufiges Fractioniren ist der auf die angegebene Weise dargestellte Körper absolut rein zu erhalten, und ich habe mich deshalb vorläufig, im Hinblick auf die sehr charakteristischen Eigenschaften der Substanz, mit den Zahlen begnügt, welche immerhin beweisen, dass dem Körper die Zusammensetzung C_3H_6NOBr zukommt.

0.1981 g Sbst.: 0.1677 g CO_2, 0.0708 g H_2O.

0.1389 g Sbst. (17°, 773 mm): 10.5 ccm N.

0.2587 g Sbst.: 0.3229 g AgBr.

C_3H_6NOBr.	Ber.	C 23.68,	H 3.95,	N 9.21,	Br 52.63.
	Gef.	» 23.07,	» 3.99,	» 8.92,	» 53.11.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab 149 anstatt 152.

In Aether, Alkohol, Benzol etc. ist das Oel leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Lässt man die Verbindung stehen, so tritt nach wenigen Stunden unter sich steigernder Erwärmung Grünfärbung ein, und bald vollendet sich die Zersetzung in spontaner heftiger Weise. Kühlt man dagegen mit Eis, so tritt die Zersetzung zwar auch ein, jedoch in viel milderer Form. Die Flüssigkeit entfärbt sich völlig und theilt sich in zwei Schichten. Die untere ist in Aether löslich und verbreitet einen ausserordentlich zu Thränen reizenden Dampf; die obere ist in Aether unlöslich und erstarrt bald zu grossen Krystallen, welche höchstwahrscheinlich bromwasserstoffsaures Acetoxim sind; denn sie geben mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber und ihre Lösung, kurze Zeit mit Säuren gekocht, riecht nach Aceton und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Mit alkoholischem Ammoniak tritt bald eine stürmische Reaction ein, und auch hierbei wird ein grosser Theil der Verbindung in Acetoxim verwandelt.

Wie schon oben erwähnt, ist die bei der Darstellung der Nitrosoverbindung bleibende Lösung tief blau gefärbt, obwohl Bromnitroso-

propan in Wasser und selbst in verdünnter Pyridinlösung kaum löslich ist. Trotz der grossen Flüchtigkeit des Körpers und seiner Leichtlöslichkeit in Aether konnte er weder durch dieses Lösungsmittel, noch durch Eindampfen im Vacuum der blaugefärbten Flüssigkeit entzogen werden. Dieser Umstand sowie eine Reihe anderer Erscheinungen deuten darauf hin, dass sich das Pyridin an der Reaction in der einen oder anderen Weise betheiligt.

Ich behalte mir vor, über diese Dinge sowie über die Umsetzungen dieser reactionsfähigen Substanz mit anderen Körpern an anderer Stelle ausführlicher zu berichten. Ich bemerke nur, dass die Reaction zwischen Brom und Oximen eine ziemlich weit verbreitete Anwendbarkeit zu haben scheint; denn sowohl die Homologen und Analogen des Acetons als auch andere Oxime, z. B. Aethylnitrolsäure, liefern bei der gleichen Behandlung blaue Oele von denselben Eigenschaften, wie sie das Bromnitrosopropan besitzt.

Ich richte deshalb an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Reaction eine kurze Zeit zu überlassen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir eine vorläufige Mittheilung erlauben über eine Beobachtung, welche ich in der allerletzten Zeit, betreffend die Molekulargrössen der festen Nitrosoverbindungen, gemacht habe. Die letzteren lösen sich in Eisessig und Benzol von gewöhnlicher Temperatur zwar mit blauer Farbe, beim Lösen unter guter Kühlung aber bleibt die klare Flüssigkeit einige Minuten farblos. Ich habe diese Erscheinung mit dem Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung geprüft und fand dabei Folgendes.

Die Verbindung $(CH_2 . OCOCH_3)_3 C . NO$ wurde in nahe bis zum Gefrierpunkt abgekühltem Benzol aufgelöst. (Lösung fast farblos.) Bei mehreren sofort angestellten, sich schnell folgenden Beobachtungen zeigte sich eine ziemlich constant bleibende Depression von 0.085°. Nach kurzem gelindem Erwärmen der Lösung war die Depression auf 0.155° gestiegen und blieb dann bei dieser Grösse stehen.

Ferner gaben 0.1171 g des in der folgenden Mittheilung beschriebenen Nitrosooctans, $(CH_3)_2 C(NO) . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$, in 18.87 g kaltem Benzol gelöst (fast farblos) bei sofortiger Beobachtung eine Depression von 0.125°, die sich nur sehr langsam änderte. Nach kurzem gelindem Erwärmen stieg die Depression sofort auf 0.217°. Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 248, der letzteren das Molekulargewicht 143 (Theorie für die monomolekulare Verbindung 143).

Daraus muss man den Schluss ziehen, dass diese Verbindungen im festen Zustand bimolekular sind und dass der Uebergang aus dem festen weissen in den flüssigen blauen bei Temperaturerhöhungen von

einer Dissociationserscheinung begleitet ist, wie ich dies kürzlich (Diese Berichte 31, 220) vermuthungsweise ausgesprochen habe.

Diese Frage werde ich an weiteren Beispielen dieser Körperklasse noch näher studiren und die Resultate der Untersuchung später an anderer Stelle mittheilen.

---

95. O. Piloty und O. Ruff: Ueber ein Nitrosooctan.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 3. März.)

Nach den Erfahrungen, die wir bei unseren Versuchen, zu wahren Nitrosoverbindungen zu gelangen, gemacht hatten, war es sehr wahrscheinlich, dass es nicht schwierig sein würde, einfache nitrososubstituirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu erhalten, wenn man von tertiären Nitrokohlenwasserstoffen ausging. In der That führte der erste in dieser Richtung unternommene Versuch in befriedigender Weise zum Ziel.

Wir wählten als Ausgangspunkt das Diisobutyl, das wir nach den Angaben von Würtz (Ann. d. Chem. 96, 365) darstellten, nur mit dem Unterschied, dass wir uns zu dessen Bereitung statt des Isobutyljodids des weit billigeren Chlorids bedienten.

Der Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Konowalow (diese Berichte 28, 1852) nitrirt und so das Nitroproduct von der Formel $(CH_3)_2C.(NO_2).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, das von Konowalow bereits beschrieben ist, erhalten. Die Anwendung der schon früher von uns zu ähnlichem Zwecke benutzten Methode (diese Berichte 31, 221) führte weiterhin glatt zu der Nitrosoverbindung $(CH_3)_2C.(NO).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.

Wir möchten nicht zögern, diesen ersten bekannten, einfachen Nitrosokohlenwasserstoff der Fettreihe schon heute kurz zu beschreiben und behalten uns eine ausführlichere Schilderung an anderer Stelle vor.

Dimethyl-2.5-nitroso-2-hexan.

5 g Nitroverbindung wurden in 50 ccm Aether gelöst und mit aus 10 g Aluminium bereitetem Amalgam und 5 ccm Wasser in der l. c. angegebenen Weise reducirt. Die ätherische Lösung wurde alsdann mit dem darin suspendirten Aluminiumhydroxydschlamm vom unveränderten Amalgam abgegossen, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und der Aether verdampft. Die saure Lösung des entstandenen Hydroxylaminderivates, welche Fehling'sche Lösung stark reducirte, wurde klar filtrirt und so von dem grössten

Theil des unangegriffenen Oeles befreit. Nachdem so viel Kaliumbichromat zugesetzt war, dass die Flüssigkeit einen deutlichen Stich in's Gelbe behielt, wurde ein starker Wasserdampfstrom durch die Lösung geführt. Es ging ein tiefblau gefärbtes Oel über, das bald zu einer aus derben prismatischen Blättchen bestehenden hellblauen Masse erstarrte. Dieselbe ist fast reine Nitrosoverbindung. Auf Thon ausgebreitet wird sie schneeweiss. Die Ausbeute betrug 3 g.

Die Substanz besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und wirkt nur im Dampfzustand merklich auf die Schleimhäute der Augen und Nase. Sie ist im festen Zustand schneeweiss und schmilzt bei 54° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Oberhalb ihres Schmelzpunktes verflüchtigt sie sich unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Aether und Benzol löst sich der Körper leicht, ziemlich leicht in Alkohol und fast gar nicht in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird er von Wasser gefällt. Weder Säuren noch Alkalien vermögen die Verbindung zu lösen.

0.2575 g Sbst.: 0.6320 g CO_2, 0.2747 g H_2O, d. i. 0.1724 g C, 0.0305 g H.
0.1266 g Sbst.: (747 mm, 18.8°) 10.9 ccm N, d. i. 0.0123 g N.

$C_8H_{17}NO$. Ber. C 67.13, H 11.89, N 9.79.
Gef. » 66.94, » 11.85, » 9.74.

---

86. W. Landsberger: Ein neues Verfahren der Molekelgewichtsbestimmung nach der Siedemethode [1]).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Noch vor wenig mehr als einem Jahrzehnt war die physikalische Bestimmung des Molekelgewichts eines Körpers auf die Methoden der Gas- bezw. Dampf-Dichte beschränkt und somit nur auf Substanzen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Dank den wichtigen Untersuchungen über die Natur der Lösungen von van't Hoff, Raoult, Arrhenius, Ostwald, Nernst u. A. besitzen wir jetzt fünf Methoden, um das Molekelgewicht von in Lösung befindlichen Substanzen zu bestimmen, nämlich durch Messung des osmotischen Druckes, durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit, durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung, der Dampfdruckerniedrigung und der Siedepunktserhöhung, Methoden, welche durch gemeinsame theoretische Betrachtungen mit einander verbunden sind und welche man unter dem Namen »osmotische Methoden« zusammenfasst. Zu praktischer Bedeutung sind hiervon nur zwei, die Gefrier- und

[1]) Eine ausführlichere Mittheilung wird demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. erscheinen.

die Siede-Methode, gelangt und zwar in den von Beckmann ausgearbeiteten Verfahren.

Trotzdem nun aber die Siedemethode einer viel grösseren Anwendbarkeit als die Gefriermethode fähig ist, so bedient sich der Chemiker jener nur verhältnissmässig selten und ungern. Den Grund hierfür können wir wohl in den Mängeln erblicken, welche dem Beckmann'schen Siedeverfahren anhaften und die wohl die Veranlassung zu der grossen Zahl Veröffentlichungen von Modificationen dieser Methode geworden sind. Eine Anzahl jener Abänderungen ist von Beckmann selbst zum Gegenstand einer Besprechung gemacht worden[1]). Ich möchte in den Kreis meiner Betrachtungen nur die Modification des Beckmann'schen Siedeapparates von J. Sakurai[2]) ziehen.

Sakurai erhitzt den in einem Asbestkasten befindlichen *U*-förmigen Siedeapparat direct durch eine zu regulirende Flamme, benutzt aber, sowohl um das Sieden ohne Anwendung eines eingeschmolzenen Platinstifts gleichmässig zu machen, als auch um die verdampfte Menge Flüssigkeit zu ersetzen, vortheilhaft den Dampf des siedenden Lösungsmittels, welchen er in einem von einem Luftbade umgebenen Kolben erzeugt, während er die von Beckmann zuerst angegebenen Glaskügelchen zur Temperaturausgleichung beibehält. Ein grosser Nachtheil des Sakurai'schen Verfahrens ist jedoch die grosse Zeitdauer, welche ein Versuch erfordert.

Während Sakurai das Lösungsmittel, dessen Siedepunkt er bestimmen will, wie wir gesehen haben, durch directe Erhitzung mittels einer Flamme zum Sieden bringt und den Dampf erst in die bereits siedende Flüssigkeit einleitet, ist es ersichtlich, dass man die Flüssigkeit einzig und allein durch Einleiten ihres Dampfes auf ihren Siedepunkt erhitzen kann. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so condensirt er sich zum grössten Theile, und die in Freiheit gesetzte latente Wärmemenge bewirkt eine Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Diese Condensation geht in beträchtlichem Maasse weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüssigen, als nöthig ist, um den durch Strahlung und Leitung bewirkten Wärmeverlust zu decken. Dann kann auch die Temperatur nicht mehr unter den Siedepunkt gelangen, vorausgesetzt, dass mit der Dampfeinleitung in ziemlich regelmässiger Weise fortgefahren wird. Andererseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis au

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 656, 1894.

[2]) Modification of Beckmann's Boiling Point Method of Determining Molecular Weights of Substances in Solution. Journal of the Chemical Society 61, 989 (1892).

ihren Siedepunkt erwärmt werden kann. Die Anwendung jeglichen Füllmaterials wird daher unnöthig.

Die Menge Dampf, welche sich condensirt, und die Zeit, welche verfliesst, bis die Flüssigkeit die Siedetemperatur angenommen hat, sind unter denselben Bedingungen bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschieden und naturgemäss abhängig von der Grösse der latenten Verdampfungswärme, der specifischen Wärme der Flüssigkeit und der Differenz zwischen der Siede- und der Zimmer-Temperatur. Ist aber die zu erwärmende Flüssigkeitsmenge klein, so ist sowohl die condensirte Flüssigkeitsmenge, als auch die Zeitdauer nur gering, da die latente Condensationswärme bei allen Flüssigkeiten erheblich grösser ist, als die specifische Wärme.

Was geschehen wird, wenn man den Dampf eines reinen Lösungsmittels in eine Lösung einer bei der Siedetemperatur der Lösung nicht oder kaum flüchtigen Substanz einleitet, lässt sich theoretisch ableiten. Es geht aber auch aus einem Versuche Gay-Lussac's [1]) hervor. In einer Anmerkung zu einer Arbeit Faraday's berichtet der französische Forscher über die Temperatur einer Lösung, die durch Ausströmen von Wasserdampf von 100° auf ein Salz entsteht. Zuerst wird natürlich die Lösung durch Verflüssigung des Dampfes auf die Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels erhitzt werden Es findet dann jedoch noch eine weitere Condensation, verbunden mit einer Temperaturerhöhung, statt, bis schliesslich der Siedepunkt der Lösung — es ist natürlich nicht der Siedepunkt der ursprünglich angewendeten, sondern einer verdünnteren Lösung — erreicht ist. Fährt man dann mit Einleiten des Dampfes fort, so wird sich, durch Wärmeabgabe veranlasst, weiter etwas von demselben condensiren, und mit der Concentration wird auch der Siedepunkt der Lösung allmählich sinken. Man kann also durch Einleiten des Dampfes des reinen Lösungsmittels in die Lösung diese auf ihren Siedepunkt erhitzen.

Wenden wir uns nun der praktischen Seite zu, wie wir diese Art der Bestimmung der Siedepunkte zur Ermittelung der Molekelgewichte verwenden wollen, und beginnen mit der Beschreibung des Apparates.

Beschreibung des Apparates [2]).

Das eigentliche Siedegefäss *a* (s. Fig. 1) ist ein gewöhnliches Reagenzglas von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Oeffnung *b* besitzt. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Oeffnung für das Thermometer *d* bestimmt ist, während durch die

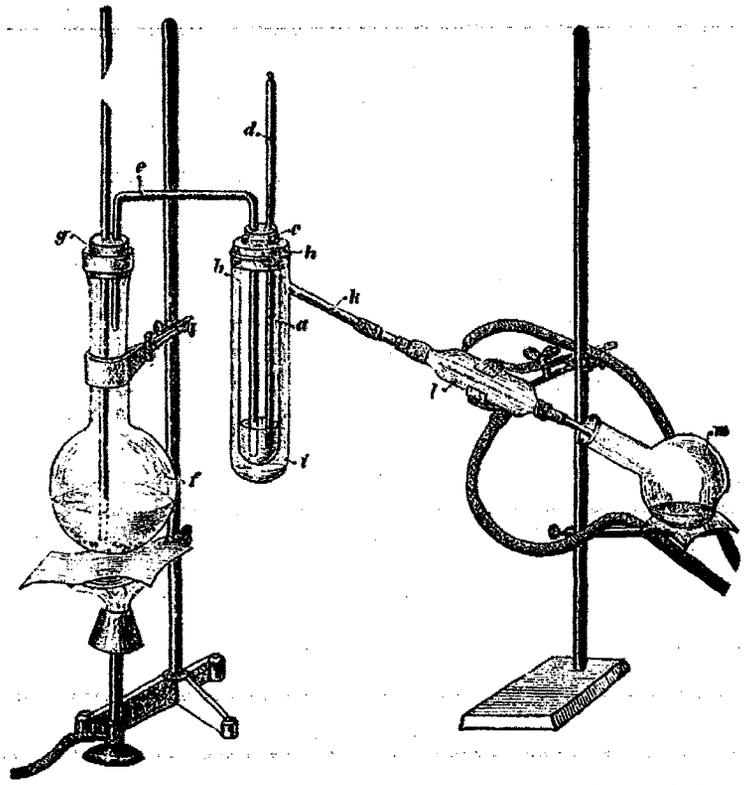
---

[1]) Annales de Chimie et de Physique, 1822.

[2]) Fertige Apparate können von dem Diener de Boer (Physikalisches Institut, Reichstagsufer 7 8 II rechts) bezogen werden,

andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längste Schenkel des Rohres *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgekehrten Seite schräg abgeschliffen, wie Fig. 3 zeigt, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmässig austreten kann. Durch dieses Glasrohr wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* von $^1/_4$ — $^1/_2$ L Inhalt erzeugt wird. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Oeffnungen versehenen Kork *g* verschliessbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre hindurch, durch die andere die auch am kürzeren Schenkel etwas schräg abgeschliffene Röhre *e*.

Versuchsanordnung für Alkohol oder Benzol als Lösungsmittel.



$^1/_4$ natürlicher Grösse. (Der Kühler ist wegen Raummangels stärker verkürzt worden.)

Fig. 1.

Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedegefäss ein zweites Reagenzglas *i* von 19 cm Höhe und 4.5 cm innerem Durchmesser verbunden, welches mit einem in ungefähr 2 cm Entfernung vom Rande schräg

angeschmolzenen Glasrohr *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von *k* mit einem Liebigschen Kühler *l* her.

Durch diese Anordnung erreicht man, dass der durch die Flüssigkeit hindurchgegangene Dampf aus dem Siedegefäss erst in das äussere Reagenzglas entweicht, in welchem sich ein Theil condensirt, während der grössere Theil sich erst im Kühler verflüssigt und in der Vorlage *m* aufgefangen wird. Die Umgebung des Siedegefässes mit einem Dampfmantel vermindert die Condensation des Dampfes im inneren Gefässe.

Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, so vereinfacht sich der Apparat dadurch, dass man den Kühler nebst Vorlage fortlassen kann, den Dampf also direct von *f* (s. Fig. 2) in das Zimmer strömen lässt.

Versuchsanordnung für Wasser als Lösungsmittel (schematische Zeichnung).

$\frac{2}{5}$ natürlicher Grösse.

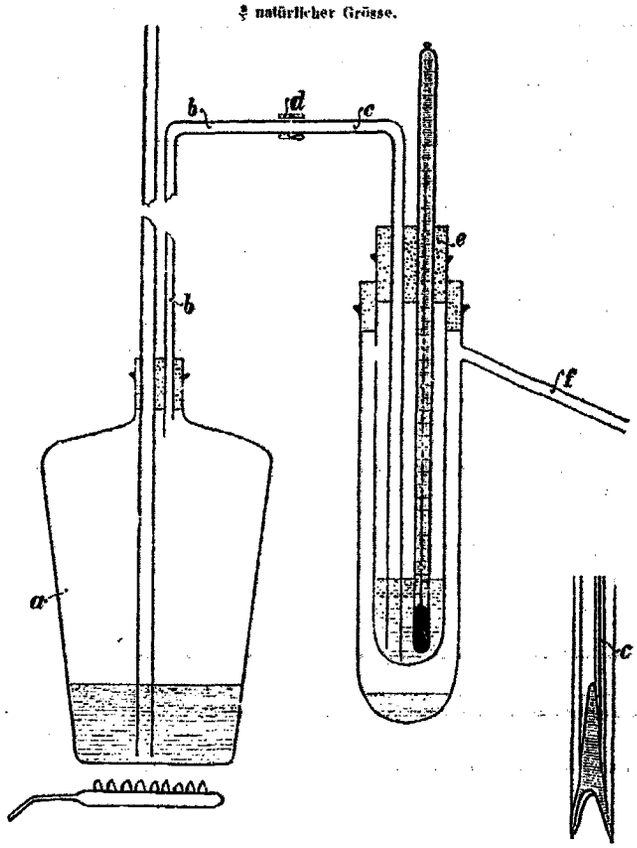


Fig. 2.

Fig. 3.
(Das untere Ende der Röhre c.)

Als Entwickelungsgefäss für den Dampf empfiehlt sich ein kupferner Kessel *a* von ca. 3 Ltr. Inhalt. Es wird durch einen Kork verschlossen, der ausser dem Sicherheitsrohre noch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *b* trägt, welches mit dem einmal gebogenen Einleitungsrohr *c* durch einen Kautschuckschlauch *d* verbunden ist. Als Verschluss für das Siedegefäss wurde bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen *e* verwendet.

Das Thermometer.

Zu den ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen wurde das Beckmann'sche Thermometer[1]) nicht benutzt, sondern ca. 22 cm lange, in $^1/_{20}{}^0$ getheilte Thermometer, welche ein Intervall von ca. 10^0 umfassten und nach Art der medicinischen Thermometer angefertigt waren[2]). Die Capillare dieser Thermometer ist am oberen Ende erweitert, damit, wenn nöthig, eine kleine Menge Quecksilber abgetrennt werden kann.

Die Gründe für die Anwendung derartiger Thermometer waren folgende. Ein in $^1/_{20}{}^0$ getheiltes Thermometer gestattet besonders unter Zuhülfenahme einer Lupe leicht eine genaue Ablesung auf einige Tausendstel Grade, eine Genauigkeit, die bei Molekelgewichtsbestimmungen für gewöhnliche Laboratoriumszwecke genügt. Auch glaube ich nicht, dass man bei einer Siedemethode eine grössere Genauigkeit, als einige Tausendstel Grade verbürgen kann. Ferner stellt sich ein kleines Thermometer viel schneller ein, als ein Beckmann'sches, dessen Quecksilber-, wie auch Glas-Masse ziemlich bedeutend ist. Ueberdies macht ein Beckmann'sches Thermometer die Handhabung schwieriger, besonders da bei der zu beschreibenden Methode das Thermometer mit dem Apparat gewogen wird. Schliesslich ist der pecuniäre Schaden, der durch Zerbrechen eines gewöhnlichen, in $^1/_{20}{}^0$

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. II, 643, 1888.

[2]) Die benutzten, in $^1/_{20}{}^0$ getheilten Thermometer wurden in guter Ausführung von der Thermometer- und Glasinstrumenten-Fabrik von Alexander Küchler & Söhne in Ilmenau geliefert. Diese Firma hält zu einem Preise von Mk. 18.— einen Satz Thermometer für Molekelgewichtsbestimmungen nach der Siedemethode vorräthig. Die Thermometer sind mit oben erweiterter Capillare versehen und für die Intervalle von + 27 bis + 37°, 38 bis 48°, 53 bis 63°, 72 bis 82°, 92 bis 102° in $^1/_{20}{}^0$ getheilt.

Ein Satz für Mk. 20.— (für Molekelgewichtsbestimmungen nach der Siede- und Gefrier-Methode) enthält ausser diesen fünf Thermometern noch ein sechstes, welches mit einer von — 3° bis + 17° in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Skala versehen ist.

Auch liefert die Firma jene Thermometer einzeln zu entsprechenden Preisen.

getheilten Thermometers entsteht, viel geringer, als der durch Zerbrechen eines Beckmann'schen.

Ausführung einer Molekelgewichtsbestimmung.

Um mit dem oben beschriebenen Apparat eine Molekelgewichtsbestimmung auszuführen, bringt man in das Siedegefäss *a* (Fig. 1) nur so viel Lösungsmittel, dass gegen Ende des Versuchs die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist und zwar von:

Aethyläther	ungefähr 7 ccm,	Chloroform	ungefähr 3½—4 ccm,
Schwefelkohlenstoff	» 7 »	Aethylalkohol	» 5 »
Aceton	» 4 »	Benzol	0 »

Wasser ungefähr 7 ccm.

Darauf fügt man den Kork *c* so ein, dass die Röhre *e* den Boden des Gefässes berührt, während das Thermometer *d* sich seitlich daneben befindet, und umgiebt das Reagenzglas mit dem Mantel *i*.

Den Kolben *f* dagegen füllt man mit ungefähr ¼ L Lösungsmittel[1]) und wirft, damit ein gleichmässiges Sieden stattfindet, zwei Thonstückchen in die Flüssigkeit. Dieselbe wird entweder in's Sieden gebracht durch directe Erhitzung mittels einer Flamme[2]) (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel), oder dadurch, dass man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat.

Hängt man den Kolben derart hinein, dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Aethyläther als Lösungsmittel ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca. 80°, für Aceton und Chloroform von 100° Anfangstemperatur.

Nachdem man das Kühlwasser angestellt und den mit einem kleinen Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet resp. den Entwickelungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre *e* des Siedeapparates durch die freie Oeffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korkes *g* und verbindet mittels eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauchs das Ansatzrohr *k* mit dem Kühler *l*.

---

[1]) Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitz einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen ev. 100—125 ccm.

[2]) Bei Anwendung eines Rundkolbens ist wohl kaum eine Gefahr des Zerspringens des Glases vorhanden, wenn man dafür sorgt, dass die Flamme nicht an das Gefäss schlägt, sondern von zwei auf einem Stativring gelegten, ca. 2 cm unter dem Kolben befindlichen engmaschigen Drahtnetzen zurückgehalten wird. Ich habe eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, bei welchen ich Alkohol und Benzol als Lösungsmittel verwendet habe; bei keinem derselben hat der Kolben eine Beschädigung erlitten.

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwickelungskolben siedet und die Luft im Wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Röhre *e* passirende Dampf condensiren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in *a* schnell steigen, bis sie schliesslich einen constanten Werth erreicht hat. Es ist rathsam, die Temperatur jede $^1/_4$-Minute abzulesen und aufzunotiren, damit man aus den Zahlen den Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Constanz nicht täuscht.

In der Regel ist die Constanz in 2—6 Minuten[1]), von Beginn der Condensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1^1/_2$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, die dieser Versuch erheischt, ihn zur Controlle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode noch wenig gearbeitet hat oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man giesst dann die in sämmtlichen Gefässen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Thätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Thonstückchen durch neue zu ersetzen.

Man kann bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel noch bequemer verfahren. Der mit einer beliebigen Menge, doch nicht höher als bis zur Hälfte mit Leitungswasser gefüllte Kupferkessel *a* der Figur 2 wird durch directes Erhitzen mit einem Einbrenner in beständigem, nicht allzu starkem Sieden erhalten. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man nur den mittels eines Gummischlauches *d* und durch eine Klammer am Stativ befestigten Siedeapparat.

Vorausgesetzt, dass man richtig gearbeitet und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Werth für die Siedetemperatur finden.

Ist also nun der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so giesst man wieder sämmtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Thätigkeit, nur dass man in das Siedegefäss *a* (Fig. 1) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramm abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die

[1]) Nach Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898, S. 119, dauert es eine, manchmal zwei und noch mehr Stunden, bis die Temperatur im Beckmann'schen Apparat mit Dampfmantel constant geworden ist. Bei dem neuesten Apparat mit Luftmantel (Beckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 250, 1896) gelingt es Beckmann, die Constanz in erheblich kürzerer Zeit (20—25 Minuten) zu erreichen.

dem Röhrchen noch anhaftenden Substanztheilchen in das Siedegefäss hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, wo möglich jede 1/8 Minute und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nach einander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *d* aus dem Korken *g* herauszieht und das äussere Gefäss *i* nebst dem Pfropfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschliesst man die Oeffnung *b* und das freie Ende der Röhre *e*, wägt den äusserlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschliesslich Glasrohr und Thermometer auf einer Tarirwage auf Centigramm.

Man reinigt darauf den Apparat meist durch Ausschütteln mit Alkohol und Aether, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahirt man von dem Gewicht der Lösung, d. i. die Differenz der beiden Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultirt das Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht, die in 100 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz (Procentgehalt) zu berechnen. Dieser Procentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Constante multiplicirt und durch die Siedepunktserhöhung dividirt, ergiebt uns das gefundene Molekelgewicht.

Zusammenstellung von ausgeführten Molekelgewichtsbestimmungen.

Eine Anzahl ausgeführter Molekelgewichtsbestimmungen sind in folgender Tabelle mitgetheilt. Am Kopf derselben sind diejenigen Siedepunktserhöhungen für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel angeführt, welche von Beckmann nach der van't Hoff'schen Formel $C = \frac{0.02 . T^2}{W}$ berechnet und von ihm in den meisten Fällen angewendet wurden.

In Columne 7 sind die direct beobachteten Temperaturerhöhungen abgedruckt, während die in 8 sich findenden Temperaturdifferenzen auf ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüftes Beckmann'sches Thermometer bezogen sind[1]).

[1]) Die verwendeten in 1/20° getheilten Thermometer sind sämmtlich durch Vergleichung zweier oder mehrerer Punkte mit einem geprüften Beckmann-schen Thermometer corrigirt worden. Die Vergleichung wurde so vorgenommen, dass beide Thermometer neben einander in ein oben beschriebenes Siedegefäss gebracht und die Siedepunkte zweier Lösungsmittel oder eines Lösungsmittels und einer Lösung mit beiden Thermometern bestimmt wurden. Die Vergleichung ergab, dass die Abweichungen nur sehr gering waren und ohne Schaden für die gewöhnlich erforderliche Genauigkeit der Versuche ver-

Spalte 9 enthält die Molekelgewichte, welche mit Hilfe der über jeder Tabelle angeführten Siedeconstanten aus den corrigirten Erhöhungen berechnet wurden.

Um die Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen anderer Beobachter augenfällig zu machen, sind in Columne 10 die von letzteren gefundenen Molekelgewichte mitgetheilt.

Um sich von der Brauchbarkeit des Verfahrens zu überzeugen, braucht man nur einen Blick auf die mitgetheilten Versuche zu werfen, deren Resultate ausgezeichnet mit denen anderer Beobachter übereinstimmen [1]).

Grössere Differenzen zeigen die Zahlen für Harnstoff in Wasser, (ca. 12 pCt.), dessen Molekelgewicht Beckmann [2]) bei verschiedenen Procentgehalten zu 72—74 statt 60 fand. Er gab als Grund dieser beträchtlichen Abweichung (etwa 20 pCt.) vom normalen Molekelgewicht die theilweise Umwandlung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak an. Wenn dies die Ursache ist, so musste die Zersetzung bei diesem Verfahren eine geringe sein, da der Versuch in sehr kurzer Zeit verläuft. Ich erhielt thatsächlich bedeutend richtigere Zahlen (62.6 und 65.4).

Vorzüge und Nachtheile des neuen Verfahrens gegenüber dem Beckmann'schen.

Nachdem die erhaltenen Resultate die Verwendbarkeit des neuen Verfahrens zur Genüge gezeigt haben, sei noch im Zusammenhange auf seine Vorzüge und Nachtheile gegenüber der eingebürgerten Beckmann'schen Methode hingewiesen.

Ein grosser Vortheil des neuen Verfahrens liegt in der kurzen Dauer eines Versuches. Als Maximalzahl sei erwähnt, dass ich ohne jede Hilfe in noch nicht vier Stunden (die Zeit für die Wägungen und Rechnungen ist einbegriffen) 11 Molekelgewichtsbestimmungen ausgeführt habe, trotzdem abwechselnd Bestimmungen des Siedepunkts der Lösung und des Lösungsmittels vorgenommen wurden.

---

nachlässigt werden können. Bei den unten abgedruckten Bestimmungen sind jedoch die auf das Beckmann'sche Thermometer corrigirten Temperaturdifferenzen zur Rechnung benutzt worden. Die Correctionstabelle des Beckmann'schen Thermometers, die wegen des Vergleichs mit den Resultaten anderer Beobachter nicht berücksichtigt wurde, wird an anderer Stelle mitgetheilt werden: cf. S. 458, Anm. 1.

[1]) Es sind im Ganzen ca. 280 Molekelgewichts-Bestimmungen von mir nach diesem Verfahren ausgeführt worden, von denen keine einzige als missglückt zu bezeichnen ist. (cf. S. 458, Anm. 1.)

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 461, 1890.

1. Versuch No.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Molekelgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte[1]
	Lösungmittel: Aethyläther[2]. Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 21.1°.								
1	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.4724	6.92	6.83	1.105	1.105	130	B 132
2	»	»	0.5469	7.15	7.65	1.24	1.24	130	B 133
3	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.3113	6.86	4.54	0.512	0.512	187	
	Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff[3]. Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 23.7°.								
4	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.5617	12.74	4.41	0.775	0.784	133	B {131, 135}
5	Campher	$C_9H_{16} : CO = 152$	0.5995	11.55	5.19	0.740	0.748	164	B {168, 168}
6	Benzoësäure . . .	$C_6H_5 . COOH = 122$	0.7328	11.57	6.33	0.565	0.571	263	B 260
7	Benzil	$(C_6H_5CO)_2 = 210$	0.2038	11.32	1.80	0.198	0.200	213	B 217[4]
8	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.2400	11.57	2.07	0.260	0.263	187	B {178, 182, 169}
9	Diphenylamin . . .	$(C_6H_5)_2 . NH = 169$	0.6268	11.86	5.29	0.695	0.703	178	
10	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.5382	10.82	4.97	0.615	0.622	189	

[1]) B resp. Bz oder S bezeichnet, dass die angeführten Molekelgewichte unter denselben Bedingungen von Beckmann (cf. Zeitschr. f. phys. Chem. III, 604, 1889; IV, 542, 1889; VI, 438, 1890; VIII, 226, 1891; XXI, 254, 1896), resp. von Biltz oder seinen Schülern (cf. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung 1898, S. 140) oder von Schlamp (Zeitschr. f. phys. Chem. XIV, 272, 1894) ermittelt worden sind. Da bekanntlich die nach der Siedemethode gefundenen Molekelgewichte sich häufig mit der Concentration der Lösung ändern, so sind, falls keine Bestimmungen bei dem betreffenden Procentgehalt ausgeführt worden sind, die annähernd inter- oder extra-polirten Werthe abgedruckt.

[2]) Präparat von J. D. Riedel in Berlin (à kg Mk. 1.—).

[3]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin (laut Preisliste vom November 1897 à kg Mk. 1.50).

[4]) In einer 1.19-procentigen Lösung.

1. Versuch No.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Molekelgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
		Lösungsmittel: Aceton[1]). Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 16.7°.							
11	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.4359	8.22	5.30	0.683	0.683	130	B 128
12	Campher	$C_9H_{16} : CO = 152$	0.6736	6.81	9.89	1.09	1.09	151	B 158
13	Benzoësäure	$C_6H_5 . COOH = 122$	0.5463	6.37	8.58	1.25	1.25	115	B {122 / 121
14	Resorcin	$C_6H_4 . (OH)_2 = 110$	0.3735	6.43	5.81	0.989	0.989	98	
15	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2 . NH = 169$	0.5908	6.94	8.51	0.85	0.85	167	
16	Azobenzol	$(C_6H_5N)_2 = 182$	0.555	8.19	6.78	0.61	0.61	186	
		Lösungsmittel: Chloroform[2]). Siedepunkterhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 36.6°.							
17	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.570	14.36	3.97	1.14	1.14	128	B 130
18	Benzil	$(C_6H_5 . CO)_2 = 210$	0.6315	11.73	5.38	0.96	0.96	205	B 206
19	Benzoësäure	$C_6H_5 . COOH = 122$	0.5043	14.39	3.50	0.58	0.58	221	B 219
20	Salicylsäure	$C_6H_4 (OH) . COOH = 138$	0.6378	12.86	4.96	0.75	0.75	242	B 253
21	Campher	$C_9H_{16} : CO = 152$	0.6117	11.76	5.20	1.292	1.292	147	B 142
22	Aethylbenzoat	$C_6H_5 . COOC_2H_5 = 150$	0.6142	11.04	5.56	1.41	1.41	144	B 145

[1]) Kahlbaum'sches Präparat vom Siedepunkt 56—58° (laut Preisliste vom November 1897 à kg Mk. 1.80).

[2]) Präparat von C. A. F. Kahlbaum (à kg Mk. 3.—) nach dem Behandeln mit Chlorcalcium fractionirt destillirt.

1. Versuch No.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Molekelgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
		Lösungsmittel: Aethylalkohol[1]. Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 11.5°.							
23	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3342	7.06	4.73	0.335	0.332	164	B 157
24	Aethylbenzoat	$C_6H_5 . COOC_2H_5 = 150$	0.4256	6.92	6.15	0.392	0.388	182	B 186
25	Benzil	$(C_6H_5 . CO)_2 = 210$	0.5068	6.72	7.54	0.378	0.374	232	B {255 / 243}
26	Benzoësäure	$C_6H_5 . COOH = 122$	0.361	7.73	4.67	0.440	0.431	125	B 124
27	Resorcin	$C_6H_4 (OH)_2 = 110$	0.7179	6.40	11.22	1.383	1.355	95	B 100
28	Harnstoff	$CO (NH_2)_2 = 60$	0.1634	7.83	2.08	0.370	0.366	65.4	B 63.1
29	Acetanilid	$C_6H_5 . NH . (C_2H_3O) = 135$	0.5334	7.00	7.62	0.610	0.604	145	B 149
30	Salicylsäure	$C_6H_4 (.OH) . COOH = 138$	0.4948	6.60	7.50	0.640	0.634	136	B {141 / 135}
31	Weinsäure	$(CH . OH)_2 . (COOH)_2 = 150$	0.3137	6.90	4.55	0.365	0.361	145	B 151
32	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2 . NH = 169$	0.4817	7.31	6.66	0.435	0.431	178	
33	Lithiumchlorid	$LiCl = 42.5$	0.2059	6.79	3.03	1.068	1.057	38.0	B 35.2
34	Cadmiumjodid	$CdJ_2 = 366$	0.4929	7.30	6.75	0.220	0.218	356	B {349 / 325}
35	Quecksilberchlorid	$HgCl_2 = 271$	0.8665	6.84	12.67	0.535	0.530	275	B 264
36	Kaliumacetat	$CH_3 . COOK = 98$	0.5148	7.16	7.19	0.824	0.816	101	B 98
		Lösungsmittel: Benzol[2]. Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 26.7°.							
37	Naphtalin	$C_{10}H_8 = 128$	0.3971	6.44	6.17	1.157	1.146	144	B 144
38	Aethylbenzoat	$C_6H_5 . COOC_2H_5 = 150$	0.6734	7.16	9.41	1.600	1.584	158	B 168
39	Anthracen	$C_{14}H_{10} = 178$	0.3128	6.89	4.54	0.645	0.639	190	B 192
40	Benzil	$(C_6H_5 . CO)_2 = 210$	0.3989	6.67	5.98	0.693	0.686	233	B {231 237 / 243}
41	Benzoësäure	$C_6H_5 . COOH = 122$	0.4511	6.31	7.15	0.830	0.822	232	B 244
42	Salicylsäure	$C_6H_4 (OH) . COOH = 138$	0.4413	7.01	6.30	0.700	0.693	243	B 242
43	Acetanilid	$C_6H_5 NH (C_2H_3O) = 135$	0.5074	6.64	7.64	0.800	0.792	257	B 260

[1]) 99.8-procentiger Aethylalkohol von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.
[2]) Krystallisirtes, thiophenfreies Präparat von C. A. F. Kahlbaum (Preis à kg Mk. 3.75).

1. Versuch No.	2. Substanz: Name	3. Substanz: Formel und Molekelgewicht	4. Substanz in g	5. Lösungsmittel in g	6. g Substanz auf 100 g Lösungsmittel	7. Beobachtete Temperaturerhöhung	8. Corrigirte Temperaturerhöhung	9. Gefundenes Molekelgewicht	10. Von anderen Beobachtern gefundene Molekelgewichte
		Lösungsmittel: Wasser.							
		Siedepunktserhöhung für 1 Gramm-Molekel Substanz in 100 g Lösungsmittel = 5.2°.							
44	Manpit	$C_6H_8(OH)_6 = 182$	0.9425	7.44	12.67	0.354	0.360	183	B 188
45	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11} = 342$	1.7997	7.45	24.16	0.366	0.372	338	B 354
46	Borsäure	$B(OH)_3 = 62$	0.8686	7.73	11.24	0.903	0.917	63.7	B {65.0 64.9 63.1 62.4 62.6}
47	Harnstoff	$CO(NH_2)_2 = 60$	0.4941	7.49	6.60	0.539	0.548	62.6	B 73
48	„	„	0.634	8.09	7.84	0.613	0.623	65.4	B 73
49	Quecksilberchlorid .	$HgCl_2 = 271$	1.2037	6.11	19.70	0.307	0.312	329	B {335 318}
50	Cadmiumjodid . . .	$CdJ_2 = 366$	1.409	8.40	16.77	0.250	0.254	343	B {365 351}
51	Natriumacetat . . .	$CH_3 . COONa = 82$	1.610	8.16	7.48	0.890	0.904	43.0	B {45.7 45.2}
52	Lithiumchlorid . . .	$LiCl = 42.5$	0.3266	7.23	4.53	1.093	1.110	21.2	S 23.7
53	Salicylsaures Lithium	$C_6H_4(OH) . COOLi = 144$	0.6881	8.29	8.30	0.500	0.508	85	S 83
54	Natriumchlorid . . .	$NaCl = 58.5$	0.3909	9.35	4.18	0.665	0.676	32.2	Bz 29.5
55	Natriumbromid . .	$NaBr = 103$	0.699	7.72	9.06	0.857	0.871	54.1	S 55.7
56	Natriumjodid . . .	$NaJ = 150$	0.9702	8.04	12.07	0.823	0.836	75	S 77
57	Salicylsaures Natrium	$C_6H_4(OH) . COONa = 160$	0.7937	8.33	9.53	0.546	0.555	89	S 93
58	Kaliumjodid	$KJ = 166$	0.7696	8.25	9.33	0.543	0.552	88	S 88
59	Kaliumnitrat . . .	$KNO_3 = 101$	0.778	8.44	9.22	0.785	0.797	60.2	Bz 60.6
60	Calciumchlorid . . .	$CaCl_2 = 111$	0.4923	9.20	5.35	0.633	0.643	43.3	S 41.1

Abgesehen von der Zeitersparniss wird durch die Schnelligkeit des Verfahrens eine Anzahl von Fehlerquellen vermindert. Die Fehler, welche durch Aenderungen des Barometerstandes hervorgerufen werden, lassen sich fast vollständig eliminiren, wenn man jeder Ermittelung des Siedepunkts einer Lösung unmittelbar eine Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels voranschickt und sofort nach der Wägung und Reinigung des Apparates eine solche folgen lässt.

Manche Substanzen erleiden bei längerem Kochen mit dem Lösungsmittel Veränderungen und geben daher nach den früheren Methoden ungenaue Werthe. Bei diesem Verfahren gehen die Erhitzung auf den Siedepunkt der Lösung und die Auflösung der Substanz so schnell vor sich (in 2—4 Minuten, vom Beginn des Einleitens des Dampfes an gerechnet, ist der Siedepunkt erreicht), dass der dadurch bewirkte Fehler bedeutend verringert wird [1]).

Einen weiteren Vorzug der neuen Art der Molekelgewichtsbestimmung möchte ich in der Einfachheit des Apparates erblicken. Man kann ihn mit Hilfe von Utensilien, die in jedem Laboratorium vorräthig sind, selbst mit Leichtigkeit und ohne erheblichen Kostenaufwand herstellen. Er gestattet eine bequeme und schnelle Reinigung. Die Säuberung des Füllmaterials fällt vollständig fort. Ferner ist seine Handhabung sehr leicht zu erlernen [2]), und ein Einarbeiten wie es das Beckmann'sche Verfahren verlangt, wird entbehrlich.

Die Aenderungen der Zimmertemperatur oder des Gasdruckes sind von gar keinem oder nur geringem Einfluss.

Schliesslich gestattet der neue Apparat noch die Anwendung einer etwas geringeren Menge zu lösender Substanz.

Diesen Vortheilen des Verfahrens stehen nur wenige Nachtheile gegenüber. Ein Versuch erfordert das Vorhandensein einer grösseren Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein bedeutenderer ist, als bei der Beckmann'schen Methode. Hat man eine grössere Zahl von Bestimmungen in demselben Lösungsmittel oder Versuche in wässriger Lösung auszuführen, so kommt dieser Nachtheil nicht in Betracht.

Auf den ersten Blick hin mag es als eine wenig angenehme Eigenschaft dieses Verfahrens angesehen werden, dass ein Fortsetzen des Versuches durch wiederholtes Hinzufügen von Substanz unmöglich ist. Da nun aber in äusserst kurzer Zeit und mit geringer Mühe ein neuer Versuch angesetzt ist, ausserdem die Uebereinstimmung zweier

---

[1]) cf. in vorstehender Tabelle die Bestimmungen von Harnstoff in Wasser.

[2]) Im Wintersemester 1897/98 sind im Praktikum für Anfänger, das im hiesigen physikalischen Institut abgehalten wurde, unter Leitung des Hrn. Prof. E. Blasius eine grössere Anzahl von Molekelgewichtsbestimmungen nach diesem Verfahren mit gutem Erfolge ausgeführt worden.

neu angesetzter, von einander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, so möchte ich es dahingestellt sein lassen, ob man hierin einen Mangel der Methode erblicken soll.

Zum Schluss ergreife ich freudig die Gelegenheit, um Hrn. Prof. E. Blasius meines ebenso aufrichtigsten, wie wärmsten Dankes für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung durch werthvolle Rathschläge bei ihrer Ausführung zu versichern.

Hrn. cand. phil. Fritz Weigert bin ich gleichfalls für die Unterstützung durch Anfertigung von Zeichnungen zu Dank verpflichtet.

Berlin, im Februar 1898.

87. Edgar Wedekind:

I. Ueber die Bildungsweisen des *p*-1-Nitrodiphenyltetrazols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. Febr.; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Vor etwa 1½ Jahren wurde gelegentlich der Synthese des Diphenyltetrazols[1]) mitgetheilt, dass es zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Tetrazolderivate wünschenswerth sei, eine Anzahl phenylirter Abkömmlinge dieses Stickstoff-Kohlenwasserstoffs darzustellen, und zwar möglichst nach verschiedenen Methoden; es sollte dadurch einerseits festgestellt werden, ob dieselben mit bereits bekannten Derivaten isomer oder identisch sind, andrerseits, ob schon bei der Darstellung Isomere auftreten oder nicht. Gleichzeitig wurde beabsichtigt, durch Elimination eines Benzolkernes im Diphenyltetrazol zu einem Phenyltetrazol zu gelangen, um zu untersuchen, ob dieses mit dem Bladin'schen labilen Körper identisch oder metamer ist. Nach den beim Abbau der Diphenyl- und Triphenyl-Tetrazoliumbasen gemachten Erfahrungen, die zum freien Tetrazol und Diphenyltetrazol führten, war es hierzu erforderlich, den mit Kohlenstoff[2]) verbundenen Benzolkern

$$C_6H_5\text{-}\ C\begin{matrix}\diagup N.N.C_6H_5\\ \diagdown N{:}N\end{matrix}$$

in einen labilen, der Oxydation zugänglichen Zustand zu bringen; zu

[1]) E. Wedekind, diese Berichte 29, 1848.

[2]) Durch Verbrennung des *N*-Phenylrestes würde man zum *C*-Phenyltetrazol gelangen, das identisch ist mit der Lossen'schen Benzenyltetrazotsäure (Ann. d. Chem. 263, 78): $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N.NH\\ \diagdown N{:}N\end{matrix}$. Schmp. 212—213°.

diesem Zweck sind, wie bereits früher[1]) hervorgehoben, die Benzolsubstituenten OH, SO_3H und NH_2 besonders befähigt.

Um ein derartig substituirtes Diphenyltetrazol zu gewinnen, konnten beide zur Muttersubstanz führende Wege eingeschlagen werden, nämlich der Abbau der Tetrazoliumverbindungen und die Oxydation der Guanazylkörper[2]). Da zahlreiche Versuche, die Gruppen OH und SO_3H einzuführen, negativ ausfielen, blieb nur noch der Substituent NH_2 übrig, der aber nur indirect aus der Nitrogruppe erhältlich ist. Es gelang nach beiden Methoden, das gewünschte Nitrodiphenyltetrazol darzustellen, und zwar nach der zweiten in solchen Ausbeuten, das es zu den Abbauzwecken verwerthet werden konnte; beide Präparate waren identisch, Auftreten von isomeren Nebenproducten konnte nicht nachgewiesen werden.

Nach der ersten Methode entsteht der genannte Nitrokörper aus einem Triphenyltetrazoliumsalz, welches im Benzolkern[3]) I eine Nitrogruppe in der *p*-Stellung, und im Benzolkern III eine labilmachende Hydroxylgruppe enthält. Ein solches *p*-I-Nitro-*p*-III-Oxytriphenyltetrazoliumhydroxyd, $NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\N:N.(OH).C_6H_4.OH\end{cases}$, verliert bei der Oxydation den Phenylrest III und liefert *p*-I-Nitrophenyltetrazol, $NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\N:N\end{cases}$; durch alkalische Reduction entsteht aus demselben Ausgangsmaterial ein Formazylbenzol, welches gleichzeitig eine Nitro- und eine Hydroxyl-Gruppe enthält:

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_4.OH\end{cases},$$

das *p*-I-Nitro-*p*-III-Oxyformazylbenzol.

Das Nitrooxytriphenyltetrazoliumhydroxyd seinerseits wurde gewonnen durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck aus dem *p*-I-Nitro-*p*-III-Methoxytriphenyltetrazoliumchlorid,

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\N:N.C_6H_4.OCH_3\\Cl\end{cases},$$

unter Chlormethylabspaltung.

[1]) Diese Berichte 30, 445.

[2]) E. Wedekind, diese Berichte 30, 446.

[3]) Analog der Bezeichnungsweise bei den Guanazylverbindungen nenne ich in dem System, $Ph\,I-C\begin{cases}N.N.Ph\,II\\N:N.Ph\,III\end{cases}$, den aus dem Benzaldehyd stammenden Benzolkern I, den mit dem Phenylhydrazin eingeführten Kern II, und den endlich mit der Diazoverbindung hereingebrachten Kern III; demgemäss ist die Benennung der Tetrazolderivate.

Letzteres, als Rohproduct zur Weiterverarbeitung geeignet, konnte als reines Präparat nur in Form des schwerlöslichen Jodides isolirt werden; es wurde dargestellt durch normale Oxydation des *p*-I-Nitro-*p*-III-Methoxyformazylbenzols, $NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_4.OCH_3\end{cases}$, dem Ausgangspunkt der ganzen Synthese, das seinerseits durch Verkettung von *p*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon mit dem Diazochlorid des *p*-Anisidins entsteht.

Bedeutend bessere Ausbeuten, als dieser langwierige Weg, lieferte naturgemäss die Guanazylmethode; als Ausgangsmaterial diente das bereits früher[1]) beschriebene *p*-I-Nitroguanazylbenzol, welches aus *p*-Nitrobenzalamidoguanidin durch Combination mit Diazoniumchlorid gewonnen wird. Dasselbe erleidet, analog dem gewöhnlichen Guanazylbenzol, durch concentrirte Salpetersäure Oxydation und Ringschliessung zum *p*-I-Nitrodiphenyltetrazol:

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.HN.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\\N:N.C_6H_5\end{cases} \rightarrow NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.N\\N:N.C_6H_5\end{cases}$$

$$\rightarrow NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N:N\\N.N.C_6H_5\end{cases}.$$

Das so erhaltene Material ist frei von Nebenproducten, zeichnet sich durch grosse Beständigkeit und die Leichtigkeit, mit der es in die zugehörige, später zu beschreibende Aminoverbindung übergeht, aus und entsteht mit einer Ausbeute bis zu 75 pCt. der theoretischen.

Auch auf einem dritten Wege scheint Nitrodiphenyltetrazol zu entstehen, wenn man nämlich bei der Darstellung des gewonnenen Diphenyltetrazols aus Guanazylbenzol mittelst concentrirter Salpetersäure die Temperatur längere Zeit über 80° hält; durch fractionirte Krystallisation lässt sich ein Nitrokörper isoliren, dessen Schmelzpunkt und Habitus nur wenig von dem nach den beiden beschriebenen Methoden erhaltenen Präparat abweicht.

Endlich sei erwähnt, dass durch einen Zufall festgestellt wurde, dass auch das *p*-Nitrobenzalamidoguanidin sich durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure nitriren lässt unter Bildung einer Substanz, deren Stickstoffgehalt auf Dinitrobenzalamidoguanidin hinweist.

Im Folgenden seien die zum Nitrodiphenyltetrazol führenden Versuche und die dabei erhaltenen Zwischenproducte kurz beschrieben:

p-I-Nitro-*p*-III-Methoxyformazylbenzol,

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\N:N.C_6H_4.OCH_3\end{cases}.$$

Man bereitet 1. eine Nitrobenzalhydrazonlösung durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von 21.5 g Phenylhydrazin und 30.2 g

[1]) Diese Berichte 30, 448.

p-Nitrobenzaldehyd und Auflösen in 2 L. Alkohol bei 50—60°, 2. eine alkoholische Diazolösung aus 24.6 g *p*-Anisidin, 53 g concentrirter Salzsäure, 180 g Alkohol und 41.1 g Nitritlösung (1:2), und 3. 360 g alkoholischer Kalilauge (1:5).

Lösung 3 wird in eine Kältemischung gestellt, zu dieser lässt man Lösung 1, die wegen der Schwerlöslichkeit des Hydrazons eine Temperatur von 40—50° besitzen muss, und gleichzeitig Lösung 2 in gleichmässigem Tempo zufliessen unter Mitwirkung einer Turbine.

Man erzielt so, unter Vermeidung allzugrosser Alkoholmengen, die gewünschte Reactionstemperatur von etwa 30°.

Nach dreistündigem Stehen wird angesäuert, abgesaugt, gewaschen und ein weiterer Antheil durch Abdestilliren des Alkohols im Filtrat gewonnen. Ausbeute 65 g Rohproduct. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkohol erhält man glänzende, braune Nadeln vom Schmp. 199°.

$C_{20}H_{17}N_5O_3$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.79.

Lösung in organischen Solventien, wie Chloroform und Aceton tiefroth, in concentrirter Schwefelsäure tiefgrün[1]) und in alkoholischer Salzsäure marineblau; concentrirte Salpetersäure löst unter momentaner Entfärbung; unlöslich in Alkohol und Ligroïn; eine warme Eisessiglösung wird durch Zinkstaub sofort entfärbt.

p-I-Nitro-*p*-III-Methoxytriphenyltetrazoliumjodid,

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases} N.N.C_6H_5 \\ N:N(J).C_6H_4.OCH_3 \end{cases}$$

6 g des eben beschriebenen, reinen Körpers werden in 70 g Chloroform gelöst, mit der nöthigen Menge alkoholischer Salzsäure (26-procentig) versetzt und bis zur Entfärbung mit salpetriger Säure behandelt. Dann wird in heisses Wasser gegossen, das Chloroform verdampft, mit Thierkohle gekocht, und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Der spröde Rückstand, das Chlorid darstellend, konnte nicht krystallisirt erhalten werden, seine wässrige Lösung lieferte aber mit Jodkalium gefällt ein schönes eigelbes Jodid, das aus viel heissem Wasser krystallisirte und zur Analyse im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde:

$C_{20}H_{16}N_5O_3J$. Ber. N 13.97. Gef. N 1.43.

Sinterungspunkt 139—140°, Schmp. 166—168°. In der Kälte in den meisten Solventien schwerlöslich.

Zur Weiterverarbeitung genügt das rohe, glasartige Chlorid, von dem man annähernd dieselbe Menge erhält, wie Formazylverbindung angewandt wurde.

---

[1]) Reine Nitroformazylkörper geben sonst rothe Färbungen, Oxyderivate blaue und grüne Färbungen.

Zur Darstellung des

p-I-Nitro-*p*-III-Oxytriphenyltetrazoliumchlorids,

$$NO_2 . C_6H_4 . C \begin{matrix} N . N . C_6H_5 \\ N : N(Cl) . C_6H_4 . OH \end{matrix}$$

wurden je 4 g Oxydationsproduct mit 40—50 g rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre 2 Stunden auf 140—150° erhitzt; zu diesem Zweck genügt ein Oelbad. Nach dem Erkalten ist der Rohrinhalt zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Beim Oeffnen entweicht Chlormethyl. Man spült mit dem doppelten Volumen Wasser aus, zerreibt das am Boden befindliche Harz in einer Achatschale, und krystallisirt nach gründlichem Waschen alles aus heissem Wasser mehrmals um. Die Ausbeute ist wechselnd, aber befriedigend. Die Substanz wird bei 100° getrocknet und bildet hellgelbe Nädelchen.

$C_{19}H_{14}N_5O_3Cl$. Ber. N 17.69. Gef. N 17.32.

Beginnendes Sintern ungefähr bei 170°; bei 208—209° wird der Körper schwarz und dickflüssig, bei 233° schäumt er vollkommen auf. Die Verbindung verhält sich wie ein nitrirtes Phenol und ähnlich dem früher eingehend beschriebenen *p*-Monooxytriphenyltetrazoliumchlorid[1]); in verdünnter wässriger Lösung entstehen mit Platinchlorid und Goldchlorid charakteristische Niederschläge, Bromwasser ruft selbst in starker Verdünnung Fällung eines intensiv gelb gefärbten Polybromids hervor; Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak lösen mit rothgelber Farbe, die beim Ansäuern unter langsamer Ausfällung der Substanz verschwindet. Bei der Neigung zur Dissociation muss man beim Lösen in Wasser und Alkohol etwas Salzsäure zugeben; in organischen Solventien kalt ziemlich schwer löslich.

p-I-Nitro-diphenyltetrazol, $NO_2 . C_6H_4 . C \begin{matrix} N . N . C_6H_5 \\ N : N \end{matrix}$.

I. Methode.

3 g des oben beschriebenen Chlorids werden in $1^1/_2$ L heissem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und heiss vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt. Nachdem noch, um eventuell sich ausscheidendes Nitrat wieder in Lösung zu bringen, mit etwa 1 L warmen Wassers verdünnt ist, werden noch einige Cubikcentimeter concentrirter Salpetersäure zugegeben und bei 60° mit einer Lösung von 7 g Permanganat unter Zuhülfenahme einer Turbine oxydirt. Man lässt über Nacht stehen, und falls die Lösung dauernd roth gefärbt ist, wird mit Alkohol entfärbt, heiss vom Braunstein decantirt und derselbe mehrmals mit siedendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen wird ausge-

[1]) Diese Berichte 29, 1852.

äthert, getrocknet und verdunstet. Es hinterbleibt eine gelblich-weisse Masse, die zur Analyse mehrmals aus siedendem Aceton umkrystallisirt wird; so gereinigt, bildet der Körper ein weisses, krystallinisches Pulver vom constanten Schmelzpunkt 199—200°.

$C_{13}H_9N_5O_2$. Ber. N 26.21. Gef. N 26.39.

Die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen zurück.

II. Methode.

3 g fein zerriebenes *p*-Nitroguanazylbenzo werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen, in welchem sich ein Thermometer befindet, mit 55 g concentrirter Salpetersäure übergossen und vorsichtig auf 30—40° erwärmt, wobei die anfangs dunkel gefärbte Masse bald eine ziegelrothe Farbe annimmt; um eine plötzliche Reaction zu verhindern, ist ein Kühlgefäss zur Hand. Die Temperatur steigt unter deutlicher Gasentwickelung freiwillig; nachdem sich gegen 50° die Haupteinwirkung bemerkbar gemacht hat, erhitzt man schliesslich noch langsam bis 70°. Die Reaction ist beendet, wenn keine rothen Flöckchen mehr sichtbar sind, dann wird abgekühlt, mit der 4—5-fachen Menge Wasser versetzt und der gebildete Niederschlag gründlich ausgewaschen. Durch Lösen in Aceton, Fällen mit Wasser und Aufkochen wird der Körper rein und krystallinisch erhalten, jedoch haftet ihm immer ein Stich in's Gelbliche an. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls 199—200°.

$C_{13}H_9N_5O_2$. Ber. N 26.21. Gef. N 25.81.

Das Nitrodiphenyltetrazol besitzt keine charakteristischen Reactionen, es unterscheidet sich von seiner Muttersubstanz besonders durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und durch geringere Neigung zum Krystallisiren. Löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol, bedeutend weniger in Aether, Alkohol und Ligroïn. Sehr beständig; schwer löslich in concentrirter Salpetersäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirbar zur entsprechenden Aminobase.

p-I-Nitro-*p*-III-Oxyformazylbenzol[1]),

$$NO_2 . C_6H_4 . C\begin{cases} N . NH . C_6H_5 \\ N : N . C_6H_4 . OH \end{cases}$$

6 g Nitrooxytriphenyltetrazoliumchlorid werden mit etwa 300 ccm warmen Wassers übergossen, mittels verdünntem Ammoniak in Lösung gebracht und bei ca. 60° so lange langsam mit gelbem Schwefelammonium versetzt, bis die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit deutlich darnach riecht. Nach einiger Zeit wird angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Man erhält etwa 6 g

[1]) Auch in diesem Falle (vergl. diese Berichte 29, 1855 und 28, 1694) konnte die Oxyverbindung nicht durch directe Einwirkung von Diazophenol auf Nitrobenzalhydrazon erhalten werden.

Rohproduct. Die Reinigung erfolgt durch Extraction mit siedendem Alkohol und Fällen des Extractes mit Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird nunmehr in viel siedendem Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen fractionirt mit niedrig siedendem Ligroïn gefällt.

Feine braunrothe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 194°.

$C_{19}H_{15}N_5O_3$. Ber. N 19.39. Gef. N 19.03.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelgrün, in concentrirter Salpetersäure farblos; in heissen, verdünnten Alkalien, in warmem Alkohol sowie in den übrigen Solventien mit Ausnahme von Ligroïn ziemlich leicht löslich.

Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzalamidoguanidin.

Behandelt man in der beim Nitrodiphenyltetrazol angegebenen Weise (II. Methode) Nitrobenzalamidoguanidin vorsichtig mit concentrirter Salpetersäure, indem man für etwas niedrigere Temperatur sorgt, so verschwindet sofort die rothe Farbe und nach dem Ausfällen mit Wasser erhält man ein gelbes, wohl charakterisirtes Product. Dasselbe wird durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Wasser in gelben Nädelchen vom Schmp. 248—249° erhalten.

Analyse: Berechnet für Dinitrobenzalamidoguanidin.

$C_8N_6H_8O_4$. Ber. N 30.17. Gef. N 30.97.

---

88. Edgar Wedekind: Ueber den halbseitigen Ersatz einer Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid durch Wasserstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.)

Gelegentlich einer an anderer Stelle[1]) veröffentlichten Mittheilung über die durch Einwirkung von Diphenyltetrazochlorid auf Acetessigester erhaltenen Cycloformazylverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass das Tetrazochlorid auf Körper mit einem reactionsfähigen Wasserstoffatom am Kohlenstoff, wie Benzalphenylhydrazon, unter zweimaliger Verkettung einwirke:

$$\mathrm{Ph.HN.N{:}\underset{\underset{Ph}{|}}{C}} \rightarrow\leftarrow \mathrm{N{:}N.Dph.N{:}N} \rightarrow\leftarrow \mathrm{\underset{\underset{Ph}{|}}{C}{:}N.NH.Ph} - 2\mathrm{HCl}.$$

(In diesem Schema ist Dph = $.C_6H_4.C_6H_4$ und Ph = C_6H_5.)

[1]) E. Wedekind, Ann. d. Chem. 295, 331.

Das Endproduct wäre ein Di-Formazylkörper, welcher sich aber dadurch von dem bereits von Bamberger[1]) aus Lävulinsäure und Diazobenzol dargestellten Diformazyl,

$$\begin{matrix} Ph.HN.N \\ Ph.N:N \end{matrix} > C.C < \begin{matrix} N.NH.Ph \\ N:N.Ph \end{matrix},$$

unterscheidet, dass nicht zwei Formazylradicale mit einander verknüpft sind, sondern zwei Reste des Formazylbenzols.

Da das zur Verwendung kommende Hydrazon nicht wasserlöslich ist, musste das Benzidin in alkoholischer Suspension diazotirt und bei Gegenwart von alkoholischem Kali in Reaction gebracht werden. Das schön krystallisirende Reactionsproduct besass aber nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern erwies sich als ein in der Parastellung phenylirtes Formazylbenzol.

Zur Gewinnung dieses Körpers:

$$C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).N:N.C_{12}H_9,$$

bereitet man:

1. eine Benzaldehydphenylhydrazonlösung durch Vermischen von 10.6 g Benzaldehyd, 50 g Alkohol und 10.8 g Phenylhydrazin und Auflösen in 1 L Alkohol;

2. werden 9.3 g Benzidin mit 22 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.18) und 75 g Alkohol bis zur Bildung des salzsauren Salzes erwärmt, nach dem Abkühlen mit 7—8 g Natriumnitrit diazotirt und von dem gebildeten Niederschlage filtirt.

Beide Lösungen lässt man dann gleichzeitig in entsprechendem Tempo zu einer Lösung von 28 g Kali in 125 g Alkohol fliessen, wobei mit einer Turbine gerührt und die Temperatur zwischen 35 und 40° gehalten wird. Nach 3-stündigem Stehen wird der dunkelviolette Bodensatz abgesaugt, mit 50-procentigem Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Alkohol langsam gefällt; zur Analyse wurde dreimal so verfahren:

$C_{25}H_{20}N_4$. Ber. C 79.78, H 5.32, N 14.89.
Gef. » 79.61, » 5.15, » 14.53.

Dunkelviolettes Pulver, das sich durch fractionirte Fällung mit Alkohol in grünvioletten Krystallen mit bronceähnlichem Reflex erhalten lässt.

Schmelzpunkt 174°; leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn, fast unlöslich in Aether, Eisessig und Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe, beim Erhitzen Farbenumschlag in gelbbraun, Wasser bewirkt keine Fällung.

---

[1]) Diese Berichte 26, 2979.

Da das Filtrat nach Ausfällung des Körpers noch stark roth gefärbt war, aber selbst nach dem Einengen mit Alkohol keine Fällung mehr gab, so wurde der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und mit Ligroïn gefällt. Der auf diese Weise wiederholt gereinigte Körper zeigte bei verschiedenen Darstellungen zwischen 195 und 217° variirende Schmelzpunkte und erwies sich als das eigentlich erwartete normale Product, als unreines Di-Formazylbenzol.

Das primär erhaltene, phenylirte Formazylbenzol verhielt sich in allen Reactionen wie ein echter Formazylkörper, besonders durch seine Oxydationsfähigkeit; zu diesem Zweck wurden 3 g in der früher beim Cyclodiphenyltetrazoliumchloridcarbonsäureester [1]) angegebenen Weise mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt, dann in Wasser gegossen und die nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende, harte Masse mit Alkohol, bei Gegenwart von Salzsäure, erschöpfend extrahirt. Wasser fällt aus dem alkoholischen Extract das »Tetraphenyltetrazoliumchlorid«, das durch langsame Krystallisation in kleinen, gelblichen Nadeln erhalten werden kann, die bei 156° sintern und bei 175° zu schmelzen beginnen; alkalische Reductionsmittel bilden das Ausgangsmaterial zurück.

Das unerwartete Resultat der Bildung eines phenylirten Formazylbenzols beim Zusammenwirken von Diphenyltetrazochlorid mit Benzalphenylhydrazon kommt jedenfalls in der Weise zu Stande, dass nach bereits beendeter Diazotirung durch die bei der Einwirkung erforderliche Steigerung der Temperatur eine Diazogruppe durch den Alkohol reducirt wird, wie Diazoniumchlorid zu Benzol:

$$ClN:N.Dph.N:NCl + C_2H_5.OH = Cl.N:N.C_6H_4.C_6H_5 + N_2 + HCl + C_2H_4O.$$

Das so auf Umwegen erhaltene *p*-Diphenyldiazoniumchlorid wirkt dann in normaler Weise auf eine Molekel Hydrazon ein unter Erzeugung des beschriebenen neuen Körpers:

$$\begin{array}{l} Ph.NH.N:\underset{\underset{Ph}{|}}{C}H + ClN:N.C_6H_4.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + KOH \\ = Ph.C\begin{cases} N:N.C_6H_4.C_6H_5 \\ N.NH.Ph \end{cases} + KCl + H_2O, \end{array}$$

welcher leicht in die zugehörige Tetrazoliumverbindung übergeht.

Diese interessante Umwandlung des Diphenyltetrazochlorids in das Diazoniumchlorid des *p*-Amidodiphenyls [2]) (Xenylamins), das sonst aus Nitrodiphenyl durch Reduction dargestellt wird, legte die

[1]) Ann. d. Chem. 295, 335.
[2]) Ann. d. Chem. 174, 212 und 209, 342.

Frage nach der allgemeinen Gültigkeit dieser Reaction nahe. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Tetrazolösung auf die oben angegebene Einwirkungstemperatur gebracht und direct mit alkalischem Phenol gekuppelt; es resultirte das erwartete *p*-Phenyloxyazobenzol, $OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.C_6H_5$, in allerdings nicht sehr befriedigender Ausbeute.

p-Phenyloxyazobenzol, $C_{18}H_{14}N_2O$.

9.3 g Benzidin werden nach der oben beschriebenen Weise in alkoholischer Suspension diazotirt und die erhaltene Tetrazolösung unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad vorsichtig auf 40—45° erwärmt. Wenn innerhalb 20 Minuten in der stark roth gefärbten Flüssigkeit keine bemerkenswerthe Reaction mehr sichtbar ist, wird von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat lässt man langsam in eine kalt gehaltene Auflösung von 3.7 g Phenol in 70 g Kalilauge (1 : 10) einlaufen. Nach einigem Stehen wird angesäuert, der gebildete dunkelbraune Niederschlag abgesaugt, gewaschen, in Alkali gelöst und nach dem Filtriren abermals durch Salzsäure gefällt; schliesslich wird noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$C_{18}H_{14}N_2O$. Ber. N 10.25. Gef. N 10.32.

Braunes, mikrokrystallinisches Pulver, das aus heissem Anilin in prächtigen, bronceartigen Blättchen erhalten werden kann, die nach dem Waschen mit Aether-Ligroïn vollkommen rein sind. Löslich in warmen Alkalien, etwas weniger in heissem Ammoniak, noch weniger in Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform u. s. w., am besten löslich in Anilin, Aceton und Alkohol. In Pottasche und in Soda löst es sich in der Wärme mit hellrother Farbe, die sich allmählich trübt, unter krystallinischer Ausscheidung der schwer löslichen, gelben Alkalisalze.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefcarmoisinrother[1]) Farbe und in warmer concentrirter Salpetersäure mit rother Farbe. Wasser fällt daraus einen gelblichen Niederschlag, wahrscheinlich ein Nitroderivat. Der nicht sehr charakteristische Schmelzpunkt variirt nach der Schnelligkeit des Erhitzens und nach dem Zustand der Substanz; die amorphe schmilzt gegen 280°, die krystallinische gegen 300°, letztere, sehr fein zerrieben, jedoch schon früher. Beim Erhitzen über freier Flamme tritt Verkohlung unter Rauchentwickelung ein. Seide wird durch eine Lösung des Kalisalzes hellgelb angefärbt.

Die merkwürdige Thatsache, dass eine Diazogruppe im Diphenyltetrazochlorid eine Sonderstellung einnimmt, bezw. eine grössere Be-

[1]) *β*-Oxyazonaphtalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe.

ständigkeit besitzt, als die andere, steht im besten Einklange mit der Bildungsweise mancher unsymmetrischer Tetrazofarbstoffe, wie Congogelb en pâte, Brillantcongo, Tuchorange u. s. w. Auch hier kuppelt zunächst nur eine Diazogruppe mit der ersten Componente, während die andere sich bis zur Vereinigung mit der zweiten Componente als solche erhält:

Cl.N:N.Dph.N:N.X → Y.N:N.Dph.N:N.X.

Durch den Umstand, dass in neuester Zeit[1]) das Diphenyltetrazochlorid in reinem, festem Zustande zugänglich geworden ist, eröffnet sich die Möglichkeit, die Ausbeuten zu verbessern und die Reaction zu verallgemeinern.

Endlich sei erwähnt, dass das ursprünglich erwartete Di-Formazylbenzol später auf anderem Wege, durch Combination des Tetrazochlorids mit Benzoylameisensäurephenylhydrazon in wässriger Lösung, gewonnen wurde. Dieser Körper soll im Zusammenhang mit einigen ähnlichen Reactionen an anderem Orte ausführlich beschrieben werden.

[1]) E. Castellaneta, diese Berichte 30, 2800.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 2, S. 219, Z. 20 v. o. lies: »Gruppe NO« statt »Gruppe«.
» 31, » 2, » 220, » 6 v. u. lies: »braun« statt »blau«.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 14. März 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass am 4. März das Mitglied der Gesellschaft,

Dr. Rudolf Bücking,

städtischer Chemiker zu Krefeld,

im Alter von 57 Jahren gestorben ist.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

L'Orso, Dr. T., Warschau;
Löwenhaupt, V. Cordelier v., } Graz;
Hamburger, H., } Graz;
Rojahn, W., Göttingen;
Salaskin, Dr. med. S., St. Petersburg;
Ringer, W. E., Amsterdam;
Dieckmann, O., Marburg;
Wynen, Th., } Erlangen;
Zühl, E., } Erlangen;
Palzer, G., } Erlangen;
Stüber, W., } Erlangen;
Dreher, Dr. C., Freiburg i/B.;
Bogert, M. T., New York;
Bradbury, Prof. Dr. R., Philadelphia;
Naoum, P., Leipzig;
Emden, M., } Leipzig;
Jahrmarkt, M., } Leipzig;
Mills, W. H., Cambridge;
Steinbock, H., Berlin;
Reinhard, Dr. K., Karlsbad.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Oberreit, Dr. Erwin, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen (durch A. Hjolt und W. Behaghel);

Fuelling, John L., p. A. The Glucose Sugar Refining Co., Chicago (durch A. Behr und P. Jacobson);

Bruhn, Gustav, Auf dem Berg 9,
Hartmann, Ludwig, Bismarckstr. 30½,
Reindl, Ludwig, Kochstr. 7,
Glotz, Adolf, Friedrichstr. 27,
Linnemann, Friedrich, Apfelstr. 5,
} Erlangen (durch M. Busch und O. Fischer);

Friedrich, Ernst W., p. A. Färberei von Hermann Friedrich, Beckerstr., Chemnitz (durch A. Goldberg und K. Foerster);

Obermiller, Julius,
Ansel, Otto,
} Chem. Institut, Tübingen (durch C. Bülow und W. Schmitz);

Schmidt, Julius, Boeckhstr. 5 III, Berlin (durch O. Piloty und O. Ruff);

Ott, Dr. med. A., Sanatoriumsdirector in Oderberg bei Andreasberg a. Harz (durch A. Darapsky und E. Mohr);

Krause, Dr. Max, Eberswalde,
Rovaart, H. van de, Bunsenstr. 15, Heidelberg,
} (durch K. Auwers und L. Gattermann);

Silberrad, Oswald, Sunnycroft, Buckhurst Hill (Essex) (durch R. Meldola und F. Streatfield);

Eichelbaum, Dr. Georg, Kantstr. 62, Berlin W. (durch S. Gabriel und P. Jacobson).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 1. März.

Der Vorsitzende giebt sodann seiner Freude darüber Ausdruck, dass die heutige Sitzung durch den Besuch einer grösseren Zahl von auswärtigen Mitgliedern ausgezeichnet ist. Er heisst die HHrn. Prof. K. Auwers aus Heidelberg, Prof. E. Buchner aus Tübingen, Hofrath H. Bunte aus Karlsruhe i/B., Dr. F. Feist aus Zürich, Prof. W. Lossen aus Königsberg i/Pr., Geh. Rath W. Staedel aus Darmstadt und Prof. C. Stoehr aus Kiel herzlich willkommen. Besonders freudig begrüsst er es im Namen der Versammlung, dass Hr. E. Buchner aus Tübingen in der heutigen Sitzung über seine wichtige Entdeckung der »alkoholischen Gährung ohne Hefezellen« einen durch Experimente erläuterten Vortrag halten wird.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

924. van 't Hoff, J. H. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. I. Heft: Die chemische Dynamik. Braunschweig 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 1. März 1898.

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

Auszug aus Nr. 10. Die HHrn. J. F. Holtz und F. Tiemann berichten im Namen des »Executiv-Comités für die Errichtung eines Hofmann-Hauses« über einen Plan, welcher die baldige Verwirklichung des Unternehmens ermöglichen soll.

Nach eingehender Discussion beschliesst der Vorstand, seine principielle Zustimmung zu dem Plane zu geben, eine Gesellschaft mit beschränkter Haftung zur Errichtung eines Hofmann-Hauses mit einem Capital von rund 600,000 Mark zu gründen, in welche die Deutsche chemische Gesellschaft den Hofmannhaus-Fonds in Höhe von rund 300,000 Mark einbringt. Die Statuten dieser Gesellschaft mit beschränkter Haftung werden vor der constituirenden Versammlung dem Vorstand nochmals zur Berathung und Beschlussfassung in einer Sitzung vorgelegt, zu welcher der Syndicus der Deutschen chemischen Gesellschaft hinzuzuziehen ist.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: F. Tiemann.

Mittheilungen.

89. Carl Bülow und Hans Wolfs: Ueber neue Repräsentanten der primären Disazofarbstoffe der Benzolreihe.

[Dritte Mittheilung; aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Unterklasse der b. primären Disazofarbstoffe zerfällt nach Bülow's »Natürliche Systematik der Azofarbstoffe«[1]) in drei Ordnungen, je nach der Anzahl der im Farbstoffindividuum enthaltenen .N:N.-Gruppen, und die erste der Ordnungen weiterhin in die drei folgenden Familien:

I. Familie: b. OH prim. Disazooxyfarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).
II. Familie: b. NH_2 prim. Disazoamidofarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).
III. Familie: b. NH_2. OH prim. Disazoamidooxyfarbstoffe I. Ord. (der Benzolreihe).

b. OH und b. NH_2 prim. Disazofarbstoffe sind schon seit langer Zeit bekannt, so z. B. Bayer's Echtbraun: [n. 1.4-Naphtylaminslfs. azo] b. pr. Resorcin $(OH)_2$ [azo-n. 1.4-Naphtylaminslfs.]: Patent 18862 oder [b. Anilin-azo] b. pr. *m*-Phenylendiamin $(NH_2)_2$ [azo-b. Anilin]: Patent 22714.

Die Diazogruppen treten höchst wahrscheinlich in die 4- und 6-Stellung des Benzolkernes[2]), wenn die auxochromen Gruppen OH bezw. NH_2 sich in 1 und 3 befinden. Die Repräsentanten der ersten Familie haben, entsprechend der Natur des primären Componenten, schwach sauren, diejenigen der zweiten dagegen basischen Charakter.

Combinationen der dritten Familie, welche zu gleicher Zeit saure und basische Eigenschaften besitzen, wurden noch nicht erhalten. Bülow hat l. c. pag. 54 zuerst auf sie aufmerksam gemacht und auch darauf hingewiesen, dass sich zu ihrer Bildung unter anderem die technisch zugänglichen dialkylirten *m*-Amidophenole eignen.

Sie entstehen aus den primären, in saurer Lösung combinirten b. NH_2. OH-Monoazofarbstoffen, von denen einige Repräsentanten durch Ludwig v. Goldberger[3]), Friedrich v. Meyenburg[4]) und das

[1]) Technologie der Azofarbstoffe, I. Theil. Leipzig 1897. Otto Wigand.

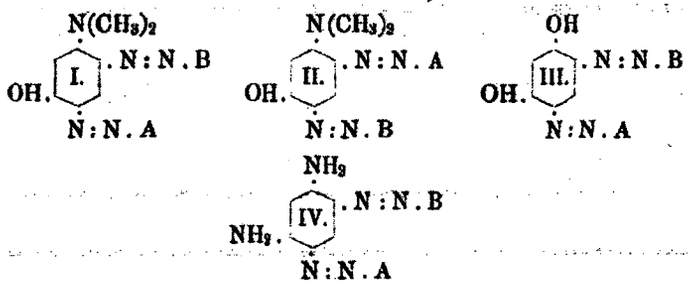
[2]) Diese Berichte 17, 882; Schultz u. Julius, Tab. Uebersicht: III A. No. 163.

[3]) Ueber das Dimethylmetaamidophenol und einige seiner Abkömmlinge, Inaug.-Dissertation Zürich.

[4]) Habilitationsschrift Tübingen 1895.

Patent 49844[1]) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. bekannt geworden sind, indem man ihre alkoholische Lösung mit Aetzalkalien versetzt und unter guter Kühlung ein Molekül irgend einer Diazoverbindung langsam zulaufen lässt. Die Abscheidung des b. prim. Disazofarbstoffes aus der alkoholischen Lösung erfolgt nach längerem Rühren entweder von selbst, oder aber besser noch durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von genügend Essigsäure. Die Ausbeuten bleiben immer beträchtlich hinter der Theorie zurück. Während das erste Diazomolekül bei der Kuppelung mit dem b. NO_2. OH. prim. Componenten in essigsaurer Lösung in die (4)-Stellung zur $N(CH_3)_2$-Gruppe geht, wie L. v. Goldberger mit Sicherheit nachweisen konnte (l. c. pag. 41) durch die Bildung von Oxazinen aus dem Reductionsproduct des Monoazofarbstoffes, tritt das zweite aller Wahrscheinlichkeit nach in die (6)-Stellung; da der alkalisch combinirte und reducirte Monoazofarbstoff die Oxazinreaction nicht erkennen lässt.

Was die b. NH_2. OH. pr. Disazofarbstoffe von den entsprechenden Abkömmlingen des Resorcins und *m*-Phenylendiamins besonders unterscheidet, sind die Isomeriemöglichkeiten, falls die eintretenden beiden Diazomoleküle verschieden von einander sind. In Folge der unsymmetrischen Constitution des *m*-Oxydimethylaniline müssen mindestens zwei stellungsisomere Körper (I und II) entstehen; denn wenn man es zuerst in saurer Lösung mit der Diazoverbindung A . n = n . OH und dann in alkalischer mit B . n = n . OH kuppelt, so muss die Verbindung I entstehen. Legt man es dagegen zunächst mit B . n = n . OH und darauf mit A . n = n . OH zusammen, so wird sich die Verbindung II bilden. Bei dem Zusammenschluss mit jenen oben genannten, symmetrischen, primären, combinationsfähigen Körpern: Resorcin und *m*-Phenylendiamin, können dagegen, auch bei verschiedenartigen Diazokörpern und wechselnder Einwirkungsfolge, nur die gleichen b OH oder b. NH_2 prim. Disazokörper (III und IV) entstehen:



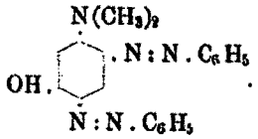
Im Grossen und Ganzen sind die Unterschiede bei den von uns erhaltenen, stellungsisomeren b. NH_2. OH. pr. Disazoamidooxyfarbstoffen

[1]) Friedländer, II, 177.

nicht besonders auffallend. Die Farbennüance ist im Allgemeinen die gleiche, und auch ihre Schmelzpunkte liegen meist nahe bei einander. Sind im Molekül nur Benzolkerne vorhanden, so ist die concentrirte schwefelsaure Lösung braun bis kirschroth und zeigt das sehr charakteristische Verhalten, dass sie beim Verdünnen mit Wasser, unter gleichzeitiger guter Kühlung, zuerst in grün und dann erst in gelbbraun umschlägt. Ist dagegen ein Naphtalinkern im Molekül, worüber später besonders berichtet werden soll, so ist schon die unverdünnte saure Lösung grün, behält zunächst auch beim Verdünnen diese Farbe bei und schlägt erst durch noch mehr Wasserzusatz nach rothbraun um. Mit steigendem Gehalt an Methylgruppen nimmt die concentrirte schwefelsaure Lösung der Combinationen eine immer blauere Farbe an. Die Combination, hergestellt mittels zwei Molekülen Diazobenzol, ist braunroth, diejenige aus einem Molekül Diazobenzol und einem Molekül Diazo-*m*-xylol dagegen schon stark blaustichigroth. In ihrem Aeussern unterscheiden sich die stellungsisomeren Körper so, dass jeweils diejenigen die tiefer gefärbten und »metallisch« glänzenderen sind, welche die meisten Seitenketten an dem der $N(CH_3)_2$-Gruppe gegenüberstehenden Azo-Benzolrest enthalten.

Experimentelles.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin OH.NH, [azo-b. Anilin],

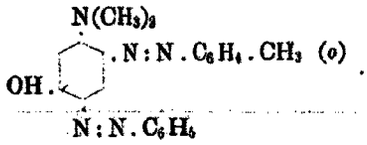


3 g der zuerst von L. v. Goldberger (l. c.) dargestellten, bei 162.5° schmelzenden Combination: [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin.NH,.OH werden in 150 ccm warmem Alkohol gelöst. Man fügt 10 ccm 10-procentiger Kalilauge hinzu, kühlt von aussen auf 0° ab und lässt langsam die aus 1.4 g Anilin hergestellte, keinen Salpetrigsäureüberschuss zeigende Diazobenzollösung einfliessen. Dabei geht die zunächst braungelbe Farbe der Flüssigkeit in braunroth über. Nach mehrstündigem Rühren fällt man den Disazofarbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure aus. Er scheidet sich meist als zähe pechartige Masse ab, die noch viel Monoazofarbstoff enthält. Da das Ganze verhältnissmässig schwer löslich in Alkohol ist, kocht man mit viel Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt vom geringen Rückstand ab und lässt das Filtrat mehrere Tage bei niederer Temperatur stehen, wobei langsam Ausscheidung schwarzbrauner Krystallaggregate stattfindet. Aus der Mutterlauge lässt sich noch eine

geringe Menge desselben Körpers erhalten, wenn man sie mit etwa $^1/_6$ des Volumens Wasser verdünnt. Er zeigt das oben besprochene Verhalten gegen Schwefelsäure, schmilzt bei 136°, ist so gut wie unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroïn.

$C_{20}H_{19}N_5O$. Ber. C 69.56, H 5.50, N 20.29.
Gef. » 69.52, » 5.50, » 20.25.

[b. Anilin-azo]b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_4.OH$.
[azo. b. *o*-Toluidin],

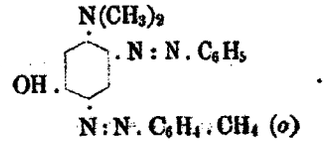


3 g [b. Anilin-azo]b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin. $NH_4.OH$ werden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 10 ccm 10-procentiger Kalilauge gelöst, man kühlt auf 0° ab, lässt unter tüchtigem Rühren die aus 1.5 g *o*-Toluidin hergestellte Diazoverbindung langsam einlaufen und 12 Stunden stehen. Dann leitet man Kohlensäure ein; es scheidet sich der Disazofarbstoff als rothe Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man rothbraun glänzende Krystalle vom Schmelzpunkte 139—140°. Sie lösen sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe, die durch wenig Wasser in Grün übergeht und beim weiteren Verdünnen in Braunroth umschlägt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in siedendem Ligroïn und Eisessig.

$C_{31}H_{21}N_5O$. Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.
Gef. » 69.85, » 6.2, » 19.55.

Stellungsisomer damit ist die Verbindung:

[b. *o*-Toluidin-azo]b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_4.OH$.
[azo. b. Anilin],



Das noch nicht beschriebene Ausgangsmaterial: die Combination [b. *o*-Toluidin]b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_4.OH$., erhält man in guter Ausbeute, wenn man 5 g 3.1-Oxydimethylanilin in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10-procentiger Salzsäure löst, gut kühlt, die aus

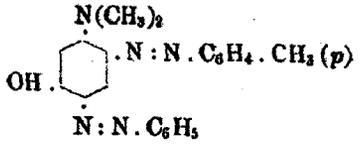
2.21 g *o*-Toluidin erhaltene Diazolösung hinzufügt und unter gutem Rühren und sorgfältiger Kühlung nun tropfenweise soviel 10-procentige Acetatlösung zufliessen lässt, bis die freie Salzsäure vollkommen abgestumpft ist. Man lässt unter den gleichen Bedingungen noch weitere 12 Stunden rühren, krystallisirt die braunrothe Combination aus Alkohol um und erhält als Hauptproduct dunkelrothe derbe Krystalle vom Schmp. 125—127°. Der Monoazofarbstoff ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

$C_{15}H_{17}N_3O$. Ber. N 16.5.
Gef. » 16.7.

Löst man 3 g [b. *o*-Toluidin-azo]b.pr.3.1-Dimethylanilin $NH_2.OH$. in 500 ccm Alkohol, fügt 10 ccm 10-procentige Kalilauge hinzu und combinirt dann bei 0° mit der wässrigen, auf 50 ccm gestellten Diazolösung aus 1.1 g Anilin (5 ccm Salzsäure 37 pCt., 5.4 ccm käufliche Nitritlösung 20 pCt.). Bei der Kuppelung geht die gelbbraune Farbe in braunroth über. Der durch Kohlensäure gefällte pr. Disazokörper liefert mehrere Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt braune Krystallblättchen mit schwach grünem Reflex. Schmp. 124°. Er löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure und verhält sich im Uebrigen wie das Isomere.

$C_{21}H_{21}N_5O$. Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.
Gef. » 70.45, » 5.83, » 19.35.

[b. Anilin-azo]b.pr.3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$.
[azo-b.*p*-Toluidin],



3 g [b. Anilin-azo]b.pr.3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$. werden, wie in vorstehenden Beispielen, in alkalisch alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1.5 g *p*-Toluidin gekuppelt. Nach vollendeter Combination leitet man so lange Kohlensäure ein, bis der Disazofarbstoff vollständig ausgefällt ist, was man leicht durch fortwährende Tüpfelproben auf Fliesspapier erkennen kann.

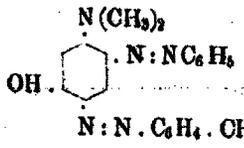
Giebt man nämlich einen Tropfen der alkalischen Lösung auf Filtrirpapier, so unterscheidet man eine innere dunkelbraune Zone und einen gelbbraunen Rand. Die erstere rührt vom Disazofarbstoff, der andere von unverändertem Monoazofarbstoff her. Das Einleiten der Kohlensäure darf man nur so lange fortsetzen, bis eben die letzten sichtbaren Spuren der braunen Zone verschwunden sind. Dann filtrirt man sofort ab und krystallisirt den schon ziemlich reinen b. pr. Disazofarbstoff aus siedendem Alkohol um. Dunkelrothe, grünlich-

glänzende Krystalle. Schmelzpunkt 149°. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mi kirschrother Farbe; Wasserzusatz macht die Lösung grün, dann braunroth. Der Disazofarbstoff ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, löslich in Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol un Ligroïn.

$C_{21}H_{21}N_5O$. Ber. C 70.19, H 5.85, N 19.5.
Gef. » 70.15, » 5.64, » 19.28.

Auf gleiche Weise erhält man die isomere Verbindung:

[b.*p*-Toluidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-b. Anilin],



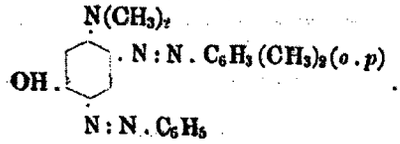
Sie krystallisirt aus Alkohol in schwarzbraunen Blättchen mit prachtvollem grünem Reflex, die sich in concentrirter Schwefelsäure kirschroth auflösen; die Farbe geht beim Verdünnen durch grün in rothbraun über. Schmp. 143—144°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in heissem Alkohol, Ligroïn und Eisessig.

$C_{21}H_{21}N_5O$. Ber. C 70.19, H 5.85, C 19.5.
Gef. » 70.8, » 5.92, » 19.56.

Der nicht beschriebene b. NH_2. OH. pr. Amidooxyfarbstoff: [b.*p*-Toluidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$, hergestellt in wässriger, essigsaurer Lösung und umkrystallisirt aus Alkohol, bildet rothe glänzende Nadeln, die bei 169—170° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure bräunlich gelb lösen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

$C_{15}H_{17}N_3O$. Ber. N 16.5. Gef. N 16.42.

[b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$. [azo-b. *m*-Xylidin],



Erhalten durch Kuppelung von 3 g [b. Anilin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ in ätzalkalischer alkoholischer Lösung mit der Diazoverbindung aus 1.6 g *m*-Xylidin und Ausfällen des primären

Disazofarbstoffes durch Einleiten von Kohlensäure. Der abfiltrirte dunkelrothe Niederschlag wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so braune, grün schimmernde Krystalle vom Schmp. 142°, die in concentrirter Schwefelsäure blauroth löslich sind; beim Verdünnen geht die Farbe durch grün in rothbraun über. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol, Ligroïn und Eisessig.

$C_{22}H_{23}N_5O$. Ber. C 70.7, H 6.16, N 18.78.
Gef. » 70.6, » 5.99, » 18.71.

[b. *m*-Xylidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$ [azo-b. Anilin],

Als primärer Component dient die Combination: [b. *m*-Xylidin-azo] b. pr. 3.1-Oxydimethylanilin $NH_2.OH$, hergestellt in verdünnt essigsaurer Lösung aus Diazo-*m*-Xylol und dem Dimethyl-*m*-amidophenol. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung braunrothe Krystalle vom Schmp. 166—168°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe lösen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und wenig löslich in Ligroïn.

$C_{16}H_{19}N_3O$. Ber. N 15.9. Gef. N 15.6.

Kuppelt man sie in alkoholisch-alkalischer Lösung mit einem Aequivalent Diazobenzol, fällt den gebildeten Disazofarbstoff vorsichtig mit Kohlensäure aus und krystallisirt mehrere Male aus absolutem Alkohol um, so erhält man dunkle Krystallblättchen mit schönstem Broncereflex, die bei 161° schmelzen und sich gegen concentrirte Schwefelsäure und die gewöhnlichen Lösungsmittel wie die isomere Verbindung verhalten.

$C_{22}H_{23}N_5O$. Ber. C 70.70, H 6.16, N 18.78.
Gef. » 70.71, » 6.31, » 18.87.

Wir behalten uns vor, über die Reductionsproducte der im Vorstehenden beschriebenen pr. Disazofarbstoffe gelegentlich besonders zu berichten.

90. Emil Diepolder: Ueber die Oxydation des o-Aethylaminophenols.

(Eingeg. am 24. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das o-Aethylaminophenol wurde zuerst von Foerster[1]) dann von Seidel[2]) dargestellt. Foerster gewann die Verbindung aus o-Aminophenetol und Bromäthyl, mit darauf folgender Spaltung des Aethers.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Material wurde auf analoge Weise gewonnen, nur wurde statt o-Aminophenetol o-Aminoanisol als Ausgangsmaterial benutzt.

100 g o-Anisidin und 92.5 g Bromäthyl wurden 5 Stunden auf 59° erwärmt, das Product wurde auf o-Aethylanisidinnitrosamin verarbeitet, von welchem 95 g (entsprechend 64.8 pCt. der Theorie) erhalten wurden. Letzteres gab 70.5 g o-Aethylanisidin; zur Reinigung wurde es im Vacuum zweimal destillirt, wobei unter 3 mm Druck fast Alles bei 117° überging. Unter 728 mm Druck siedet die Base bei 228—229° (uncorr.) Die Ausbeute betrug 68.5 g = 55.8 pCt. der Theorie. Die Base bildete ein wasserhelles Oel, welches sich beim Zutritt der Luft schwach geblich färbte. Es wurde bei —15° nur etwas dickflüssiger, konnte jedoch nicht zum Erstarren gebracht werden.

$C_9H_{13}NO$. Ber. C 71.52, H 8.60.
Gef. » 71.32, » 8.76.

Das salzsaure Salz ist leicht aus der ätherischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure zu gewinnen; es wurde mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es bildet rautenförmige weisse Täfelchen unter dem Mikroskop, die Auslöschung ist parallel einer Kante, der spitze Winkel misst ca. 38°. Der Schmelzpunkt liegt bei 193°.

$C_9H_{13}NO.HCl$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.91.

o-Aethylaminophenol.

Zur Abspaltung der Methylgruppe wurde das o-Aethylanisidin mit rauchender Salzsäure im Schiessrohr 4 Stunden auf 170° erhitzt und der Rohrinhalt eingedampft. Aus 20 g Base wurden 22.9 g exsiccatortrocknes Salz erhalten (berechnet 22.8 g). Dieses schwach grau gefärbte Salz war für die Weiterverarbeitung genügend rein.

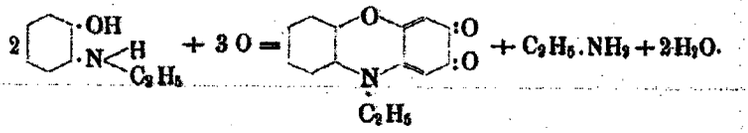
Oxydation des o-Aethylaminophenols.

10 g o-Aethylaminophenolhydrochlorid wurden in einem Gemisch von 175 ccm Wasser und 25 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 21, 342.
[2]) Journ. prakt. Chem. 42, 448.

mit Natriumbichromatlösung (10 pCt. mit 4 Mol. H_2SO_4) in kleinen Portionen versetzt; das Gemisch wurde dabei im Extractionsapparat[1]) unter häufigem Rühren mit Chloroform ausgezogen. Gelinde Wärme begünstigt die Reaction. Im Ganzen wurden 120—130 ccm Natriumbichromatlösung gebraucht. Gegen das Ende der Operation schieden sich schwarze bis braune amorphe Niederschläge aus. Die tief gelbroth gefärbte Chloroformlösung wurde filtrirt und theilweise abdestillirt, beim Erkalten erstarrte sie zu einem Brei von schönen, dunkelrothen, metallisch grün glänzenden Nadeln, bei der Verarbeitung der Mutterlaugen wurden an diesem Körper 4.7 g erhalten.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



$$2\,C_6H_4(OH)\cdot N\langle{}^{H}_{C_2H_5} + 3\,O = C_6H_4\langle{}^{O}_{N(C_2H_5)}\rangle C_6H_2{:}O_2 + C_2H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

N-Aethylphenoxazin-*o*-chinon

ist beim Erhitzen zum grössten Theil unzersetzt flüchtig; es ist mässig löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, in diesem mit der Farbe einer Kaliumbichromatlösung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelroth, sie wird auf Zusatz von Wasser gelbroth. Die Substanz hat schwach basische Eigenschaften, sie wird deshalb aus einer sehr stark sauren Lösung durch Chloroform nicht aufgenommen.

Zur Analyse wurde der Körper einige Male aus Chloroform umkrystallisirt; er giebt beim Zerreiben ein hellrothes Pulver, welches bei 226° schmilzt; für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$C_{14}H_{11}NO_3$.

Ber. C 69.70, H 4.77. N 5.80.
Gef. » 69.30, » 5.15, 4.75, 4.72, » 5.93, 6.17.

Die Analysen wurden mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

In Natriumbisulfitlösung löst sich die Substanz leicht auf; die Lösung wird beim Erhitzen mit Mineralsäuren orange, dann grün, schliesslich blau, beim Erkalten scheiden sich blaue Kryställchen ab, welche aber wegen ihrer Veränderlichkeit bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen wurden.

Setzt man zu einer Lösung der Substanz wenig Zinnchlorürlösung, so tritt sogleich eine prachtvolle grünlichblaue Färbung auf, und es scheiden sich aus Lösungen in verdünnten Mineralsäuren ebensolche Flocken ab.

---

[1]) Diese Berichte 30, 1797.

Erhitzt man mit überschüssiger Zinnchlorürlösung, so entsteht eine farblose Lösung, welche nach dem Verdünnen rasch grünlichblau wird und nach einiger Zeit unbeständige blaue Kryställchen abscheidet. Die blaue Verbindung ist vielleicht das Chinhydron.

Durch ätzende Alkalien wird das *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon rasch zersetzt.

Es erübrigte noch das bei der Oxydation des *o*-Aethylaminophenols gebildete Aethylamin nachzuweisen; es wurde auf geeignete Weise als Hydrochlorid isolirt, erhalten wurden 2.3 g statt der berechneten 2.4 g. Das Salz schmolz zunächst unscharf bei 80° (Würtz[1]) 76–80°), nach sorgfältigem Trocknen sinterte es bei 103° und schmolz von 107—109°.

Um den Nachweis zu liefern, dass wirklich das Aethylaminhydrochlorid vorlag, wurde noch das Platindoppelsalz dargestellt. Dieses wurde bereits von Weltzien[2]) beschrieben; es bildete orangegelbe Rhomboëder, unter dem Mikroskop erscheinen die kleinen, rasch ausgefällten Krystalle als sechsseitige Täfelchen mit den Winkeln 60 und 120°.

Das Salz schmilzt, nachdem es sich vorher dunkel gefärbt hat, bei 218° unter lebhafter Zersetzung. Die Platinbestimmung gab 38.87 statt der berechneten 39.11 pCt.

Diacetyl-*o*-dioxy-*N*-äthylphenoxazin.

Die Darstellung des *o*-Dioxy-*N*-äthylphenoxazins selbst ist bisher wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung nicht gelungen. Die Reduction wurde daher mit der Acetylirung verbunden nach dem Verfahren von Liebermann[3]) (mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid). Die Diacetylverbindung wurde mit kleinen Mengen Wasser zur Abscheidung gebracht; sie scheidet sich anfangs als gelbes Oel ab, welches aber beim Schütteln erstarrt. Die Menge war der des angewandten Chinons gleich. Zur Reinigung wurde es aus heissem hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt; es wurden weisse Warzen erhalten, welche aus feinen Nadeln bestehen und leicht zerfallen; sie schmolzen nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110°.

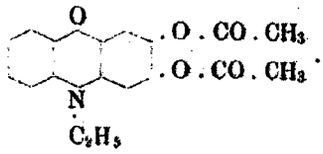
Die Verbindung ist, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe, welche beim Verdünnen grünlichblau, beim Stehen hellgrün und schliesslich bräunlich gelb wird.

---

[1]) Beilstein's Handbuch 1, 1122.
[2]) Beilstein's Handbuch 1, 1123.
[3]) Diese Berichte 21, 442.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ebenfalls eine blaue Lösung, welche ebenso gefärbte unbeständige Kryställchen abscheidet. Die alkoholische Lösung der Diacetylverbindung giebt mit Eisenchlorid eine violetrothe Färbung, auf Zusatz von Wasser fallen ebensolche Flocken aus.

Die Formel der Acetylverbindung ist nach Analogie mit den acetylirten Reductionsproducten anderer *o*-Chinone:



Zur Analyse wurde die Substanz bei 95—100° im Vacuum getrocknet.

$C_{18}H_{17}NO_5$. Ber. C 66.05, H 5.19.
Gef. » 65.81, » 5.77.

Die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel würde 65.65 pCt. C und 5.77 pCt. H erfordern.

Dioxim des *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinons.

Hydroxylamin reagirt leicht mit dem Chinon in stark alkalischer Lösung. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Dioxim durch Essigsäure krystallinisch gefällt; zu langes Stehenlassen beeinträchtigt die Ausbeute.

Es bildet hellgelbe Täfelchen, doch wurden auch noch andere Formen beobachtet, welche vielleicht stereochemisch isomer sind.

Das Dioxim ist schwer löslich in Aether und Essigester, etwas leichter in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn; es löst sich in heissem Wasser, zersetzt sich aber dabei. Zur Reinigung löst man die Verbindung am besten in Alkohol und bringt sie durch Wasser wieder zur Abscheidung, wobei man gelbe Blätter erhält. Die Substanz färbt sich bei 140° unter Zersetzung dunkel. Bei 100° verliert die lufttrockne Substanz 4.47 pCt. an Gewicht; sie enthält dann noch $1^1/_2$ Mol. Wasser.

$C_{14}H_{13}N_3O_3 . 1^1/_2H_2O$. Ber. C 56.37, H 5.36, N 14.09.
Gef. » 56.31, » 6.17, » 13.95, 14.08, 18.83.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Chinon zurückgebildet.

Semicarbazon des *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinons.

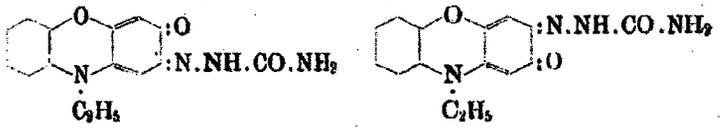
Aus dem Chinon mit überschüssigem Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in Eisessiglösung. Es wurden schöne rothe Nadeln in guter Ausbeute erhalten; sie wurden durch Umkrystallisiren aus heissem

Eisessig mit Wasserzusatz gereinigt; sie färben sich bei 187° dunkel und schmelzen bei 243° unter Zersetzung. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst violetroth, beim Verdünnen wird die Lösung roth.

Die bei 120—125° getrocknete Substanz ergab:

$C_{15}H_{14}N_4O_3$. Ber. C 60.40, H 4.69, N 18.79.
Gef. » 60.89, » 5.23, » 18.89.

Die Verbindung hat eine der folgenden Formeln:



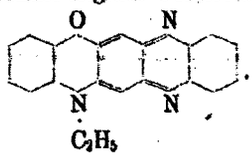
N-Aethyltriphenazinoxazin.

N-Aethylphenoxazin-*o*-chinon und *o*-Phenylendiamin vereinigen sich leicht in Eisessiglösung beim Erwärmen unter Bildung des Azins; dieses scheidet sich beim Erkalten als essigsaures Salz in rothbraunen, metallisch-grün glänzenden Nadeln ab. Das Acetat zerfällt mit Wasser und Alkohol sofort, indem sich die orange gefärbte Base abscheidet.

Dieses Verhalten wurde auch zur Darstellung der freien Base benutzt, indem das Salz so lange mit Alkohol gekocht wurde, bis alles in Lösung gegangen war, wozu wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung ca. 80 ccm Alkohol gebraucht wurden. Diese Lösung zeigt orangerothe Farbe und stark braune Fluorescenz; die verdünnte Lösung zeigt gelbe Fluorescenz; beim Erkalten krystallisirte der grösste Theil der Base in orange gefärbten, sehr feinen, moosartig gruppirten Nädelchen aus; sie waren nach dem Waschen mit Alkohol rein. Der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Die Ausbeute war sehr gut. In Benzol löst sich die Base ziemlich leicht mit dunkelgelber Farbe und starker grüner Fluorescenz, schwer löslich ist sie in Aether und Ligroïn, ebenfalls mit grüner Fluorescenz; letztere Lösung zeigt diese Erscheinung besonders stark. Die Base zieht sich bei 227° unter Dunkelfärbung zusammen und schmilzt bei 229°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 105—110° getrocknet.

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. C 76.67, H 4.79, N 13.41.
Gef. » 76.61, » 5.37, » 13.58.

Der Verbindung kommt folgende Formel zu:



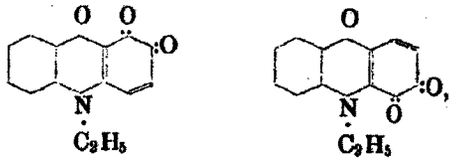
Durch die glatte Bildung dieses Azins ist der Nachweis für die *o*-Stellung der beiden reactionsfähigen Sauerstoffatome erbracht. In

concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Körper blau, beim Verdünnen wird die Lösung violet. Die Salze mit Mineralsäuren sind violet und in Wasser schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt das Chlorhydrat in violetten, metallisch glänzenden Nädelchen.

Von O. Fischer und E. Hepp[1]) wurde vor zwei Jahren eine Substanz beschrieben, welche eine ähnliche Constitution besitzt, jedoch hat hier der mittlere Benzolkern die *p*-chinoïde Form.

Phenylhydrazin und *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon reagiren unter Gasentwickelung[2]). Mit Alkohol erhält man grünglänzende Kryställchen in unbefriedigender Ausbeute; diese geben beim Zerreiben ein violetbraunes Pulver, welches bei 210—211° schmilzt und beim Erkalten wieder zu schönen Krystallen erstarrt. Die alkoholische Lösung ist schön roth, sie wird durch einige Tropfen Salzsäure intensiv blau. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz blau, sie wird aber davon rasch zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung gab 12.95 pCt.

Wenn auch ein Beweis für die Constitution der oben beschriebenen Verbindungen nicht erbracht ist — dem *N*-Aethylphenoxazin-*o*-chinon könnte ja auch eine der folgenden Formeln zukommen:



— so wird man doch im Hinblick auf die Arbeiten von O. Fischer und Jonas[3]), O. Fischer und E. Hepp[4]), Kehrmann[5]) und Nietzki[6]) der gewählten Formel den Vorzug geben.

Es gereicht mir zur Ehre, Hrn. Prof. Dr. O. Fischer, auf dessen gütige Veranlassung diese Arbeit ausgeführt wurde, für die mir stets im reichsten Maasse gewährte Hilfe, auch an dieser Stelle meinen besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Arbeit auch auf das *o*-Methylaminophenol ausgedehnt wurde.

Regensburg, den 22. Februar 1898, Privatlaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte 28, 299.
[2]) Vergl. Zincke, diese Berichte 18, 786.
[3]) Diese Berichte 27, 2784. [4]) Diese Berichte 28, 297.
[5]) Diese Berichte 22, 1983. [6]) Diese Berichte 22, 3039.

91. H. v. Pechmann: Ueber die Esterificirung der Phenole und Benzolcarbonsäuren[1]).

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nach Beobachtungen, über welche demnächst berichtet werden soll, werden die Substitutionsproducte des Nitrosobenzols im Allgemeinen zwar ebenso leicht wie das Nitrosobenzol selbst durch Diazomethan in *N*-Glyoximäther verwandelt, jedoch kann die Reaction Schwierigkeiten begegnen, wenn u. A. die beiden der Nitrosogruppe benachbarten Wasserstoffe durch gewisse andere Atome oder Atomgruppen substituirt sind. Diese Erscheinung regte die Frage an, ob die Reactionsfähigkeit des Diazomethans mit anderen Benzolderivaten, z. B. mit Phenol oder Benzoësäure, ebenfalls eine Einbusse erleidet, wenn die letzteren zwei in der Orthostellung zur Hydroxyl-, resp. Carboxyl-Gruppe befindliche Substituenten enthalten.

Ueber das Verhalten eines diorthosubstituirten Phenols, nämlich der Pikrinsäure, lag bereits die Erfahrung vor[2]), dass die Anisolbildung durch die Nitrogruppen nicht erschwert, sondern im Gegentheil erleichtert wird.

Im Hinblick auf die bekannten Arbeiten Victor Meyer's über die Erschwerung der Esterbildung mittels Alkohol und Salzsäure bei diorthosubstituirten Benzoësäuren wurden einige Versuche über das Verhalten solcher Säuren gegen Diazomethan angestellt. Der Verlauf derselben liess keinen Unterschied in der Leichtigkeit der Methylirung erkennen und berechtigt demnach zu dem Schluss, dass dieselbe durch zwei Orthosubstituenten überhaupt nicht beeinflusst wird.

Mesitylcarbonsäuremethylester.

Giesst man die ätherische Lösung der reinen Säure (Schmp. 152° aus verdünntem Alkohol) in ätherisches Diazomethan, so tritt sofort eine stürmische Stickstoffentwickelung ein. Gleich darauf kann etwas überschüssiges Diazomethan durch verdünnte Schwefelsäure zerstört und die ätherische Lösung, welche an Soda keine Spur unveränderter Säure abgiebt, getrocknet und auf den gebildeten Ester verarbeitet werden. 4 g Säure lieferten so 4 g Ester, der vollständig bei 241—242° unter einem Druck von 718 mm überging. Feith[3]) findet 242—244°.

[1]) 10. Mittheilung über Diazomethan. [2]) Diese Berichte 28, 857.
[3]) Diese Berichte 25, 503.

s-Tribrombenzoësäureester.

Trägt man die methylalkoholische Lösung der 2.4.6-Tribrombenzoësäure in ätherisches Diazomethan ein, so wird dieselbe unter lebhafter Stickstoffentwickelung ebenfalls quantitativ esterificirt. Der Ester krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt auf 68—69° stieg. Folgende Analyse wurde von Hrn. Stud. Schaal ausgeführt:

$C_7H_5Br_3O_2$. Ber. Br. 64.3. Gef. 64.2.

s-Trinitrobenzoësäure.

Auch diese Säure[1]) ruft in ätherischer Diazomethanlösung sofort lebhafte Gasentwickelung hervor. Der Vorgang, bei welchem die Säure ebenfalls esterificirt wird, bedarf einer eingehenden Untersuchung, weil dabei auch die Nitrogruppen participiren; Hr. Stud. Heinke hat sich dieser Aufgabe unterzogen.

Mellithsäurehexamethylester.

Mellithsäure wird unter den üblichen Bedingungen von Diazomethan ebenfalls augenblicklich und quantitativ esterificirt. 1 g Säure lieferte 1 g umkrystallisirten Ester. Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 187—188°. Kraut und Busse[2]) fanden 187°.

Ueber den Mechanismus der Esterificirung der Säuren durch Diazomethan lassen sich nur Vermuthungen anstellen, jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Säure zunächst an das Diazomethan unter Sprengung des Dreiringes angelagert und so durch Austausch des Carboxylwasserstoffatomes gegen den Methyldiazorest in ein Diazosalz verwandelt wird, welches schliesslich in Stickstoff und Methylester zerfällt, z. B.:

$$\underbrace{CH_2.N}_{N} + HCl = CH_3.N:N.Cl = CH_3Cl + N_2$$

Der Vorgang beruht, wenn man ihn auf die Benzoësäure und ihre Derivate überträgt, auf einer successiven Substitution des Wasserstoffatomes der Carboxylgruppe durch den Methyldiazorest und die Methylgruppe, sodass ein fast vollkommener Parallelismus mit der Esterbildung aus Salz und Halogenalkyl stattfindet, wobei das genannte Wasserstoffatom nacheinander durch Metall und Alkyl vertreten wird. Bemerkenswerth ist, dass die Esterificirung der Säuren

[1]) Für die gefällige Ueberlassung eines sehr schönen Präparates dieser Säure möchte ich der Chemischen Fabrik Griesheim auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank aussprechen.

[2]) Ann. d. Chem. 177, 273.

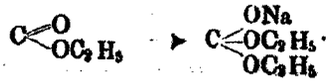
mit Diazomethan auch hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit an die Salzbildung erinnert.

Da diorthosubstituirte Benzolmonocarbonsäuren bekanntlich ebenso leicht wie die Benzoësäure in ihre Salze verwandelt und dann durch Jodmethyl glatt esterificirt werden können, so ist es erklärlich, dass auch die Esterbildung mittels Diazomethan, welche nach Obigem gleichfalls auf einer intermediären Salzbildung beruht, ohne Schwierigkeiten verläuft.

Die von V. Meyer bei der Esterificirung diorthosubstituirter Benzoësäuren durch Alkohol und Salzsäure beobachteten Störungen deuten nach dem Vorstehenden darauf hin, dass die Bildung der Säureester unter der Wirkung von Alkohol und Salzsäure garnicht auf einem unmittelbaren Austausch von Wasserstoff gegen Alkyl, sondern auf einem ganz anderen Mechanismus beruht — ein Schluss, zu welchem auf Grund anderer Beobachtungen auch Wegscheider[1]) gelangt ist. Zur Erklärung des Vorganges greift Wegscheider auf die Anschauungen von L. Henry[2]) über den Esterificirungsprocess durch Alkohol und Salzsäure zurück, deren wesentlicher Inhalt der ist, dass durch Anlagerung von Alkohol (oder Chloräthyl) an das Kohlenoxyd des Carboxyls ein Zwischenproduct entsteht, welches nachher in Wasser und Ester zerfällt:

Da nun »die Anlagerung von Alkohol an das Carbonyl diorthosubstituirter aromatischer Monocarbonsäuren durch die Raumerfüllung der benachbarten Gruppen viel leichter gestört wird, als der unmittelbare Austausch von Wasserstoff«, so findet durch die Schwierigkeit der Zwischenreaction auch die der Esterification ihre einfache Erklärung.

Ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung scheiterte bisher an der Isolirung derartiger Additionsproducte aus Säure und Alkohol. Auf einer ganz ähnlichen Reaction beruht nun die von Claisen[3]) entdeckte Anlagerung von Natriumalkoholat an Säureester:



Ich habe gefunden, dass unter gleichen Bedingungen z. B. Mesitylencarbonsäuremethylester gegen alkoholisches Natriummethylat ein

[1]) Diese Berichte 28, 1468, 3127; Monatshefte f. Chem. 16, 136; 18, 629.

[2]) Diese Berichte 10, 2042. Vergl. auch Angeli, diese Berichte 29, Ref. 591, und Wegscheider, diese Berichte 29, 2301.

[3]) Diese Berichte 20, 649.

anderes Verhalten zeigt als Benzoësäureester, insofern letzterer fast augenblicklich ein festes Product liefert, während das Mesitylenderivat keine sichtbare Veränderung erleidet.

Erhitzt man 7.5 g Benzoësäureäthylester mit der $1\frac{1}{2}$-fachen theoretischen Menge 25-procentigen methylalkoholischen Natriummethylats auf dem Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit nach 2 Minuten zu einem weissen Krystallkuchen. Nach $\frac{1}{2}$-stündigem Kochen entzieht Aether dem Reactionsproduct ca. 20 pCt. des angewandten Esters.

1.8 g Mesitylencarbonsäuremethylester erscheinen bei analoger Behandlung nach einstündigem Erhitzen noch unverändert. Die Probe auf unveränderten Ester wurde leider erst nach 6-stündigem Kochen mit der 4-fachen theoretischen Menge Alkoholat gemacht, als ein kleiner Theil des Esters verseift war, aber auch da konnten durch Behandlung mit Aether ca. 70 pCt. unveränderter Ester zurückgewonnen werden.

Daraus geht hervor, dass Mesitylencarbonsäureester Natriumalkoholat nicht oder nur äusserst schwierig zu addiren vermag. Unter der Voraussetzung, dass die Anlagerung von Natriumalkoholat an Mesitylencarbonsäureester und die Esterificirung der Mesitylencarbonsäure mittels Chlorwasserstoff und Alkohol durch dasselbe räumliche Hinderniss erschwert werden, gewinnt durch vorstehenden Versuch sowohl die Anschauung von Wegscheider über die Ursachen dieser Erscheinung als die Henry'sche Hypothese über den Mechanismus der Esterbildung durch Alkohol und Salzsäure an Wahrscheinlichkeit.

Bei der Ausführung vorstehender Versuche bin ich von Hrn. Dr. Wilh. Schmitz bestens unterstützt worden.

92. Th. Salzer: Zu meiner Krystallwasser-Theorie und dem mesitylensauren Calcium.

(Eingegangen am 4. März.)

Früher[1]) habe ich gezeigt, durch welche Einflüsse der Wassergehalt der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren bedingt wird und in welchem Zusammenhang dies mit meiner Regel VI (für zweibasische Säuren) zu stehen scheint; es war danach zu erwarten, dass das mesitylensaure (3,5-dimethylbenzoësaure) Calcium gleich dem p-isopropylbenzoësauren und dem β-isodurylsauren (3,4,5-trimethylbenzoësauren) Calcium 5 Mol. Wasser bindet. Diese Erwartung hat sich bestätigt; denn wenn Fittig[2]) dem Salze die Formel $Ca(C_9H_9O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ gegeben hatte, so bezog sich dies nur auf »in vollem Dampf-

[1]) Diese Berichte 28, S. 2035 und Zeitschrift f. phys. Chem. 19, S. 441.
[2]) Ann. d. Chemie 141, S. 144.

bade auskrystallisirende Krusten«. Eine von Schuchardt bezogene, mit Ammoniak neutralisirte Mesitylensäure gab auf Zusatz von Chlorcalcium nach einigem Stehen das gewünschte Salz in glänzenden, haarfeinen, asbestartig zusammenhängenden Nadeln: es ist in etwa 150 Theilen kaltem Wasser und nicht wesentlich leichter in kochendem Wasser löslich und giebt nach dem Trocknen auf der Thonplatte (I) oder bei 25° (II) beim Erwärmen auf 60—100° alles Krystallwasser ab; dasselbe Salz konnte ich durch Verdunsten der reinen Salzlösung bei 25° erhalten (III).

Mesitylensaures Calcium, $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 5H_2O$.

HO_2. Ber. 21.0. Gef. I 22.0, II 20.4, III 20.9.

Die bis jetzt bei den Salzen der aromatischen Säuren beobachteten Regelmässigkeiten lassen sich vorerst neben meiner Regel VII in folgende Regel VIII zusammenfassen:

Die neutralen Calciumsalze aller in *m*- oder *p*-Stellung substituirten einbasischen Benzoësäurederivate binden mindestens 3 Mol. Krystallwasser, während jene der in *o*-Stellung substituirten Säuren nur 2 Mol. Wasser binden.

Als einzige für mich erreichbare Säure, die dieser Regel nicht unterworfen ist, erscheint die Anissäure, denn ihr Calciumsalz krystallisirt bei Zimmertemperatur nur mit 1 Mol. Wasser; vielleicht sind auch einige Nitrosäuren auszunehmen.

Die gleichen Erscheinungen, wie bei der Benzoësäure, sind auch bei der ähnlich gebauten Parakonsäure und ihren von Fittig dargestellten, in *o*-Stellung alkylirten Homologen wahrzunehmen, denn parakonsaures Calcium enthält 3 Mol. H_2O, dagegen methylparakonsaures Calcium $2\frac{1}{2}$ (2?) Mol. H_2O, ferner äthyl-, propyl-, isopropyl-, isobutyl-, hexyl- und phenyl-parakonsaures Calcium 2 Mol. H_2O; desgleichen auch die Calciumsalze der β-Methylisobutylparakonsäure, β-Methylhexylparakonsäure und der β-Methylphenylparakonsäure.

Nicht übereinstimmenden Wassergehalt zeigen nur die Salze der betreffenden dialkylirten α-Säuren (cis-α-trans-Form möglich?). Ueber deren Constitution vergl. Fittig, Ann. d. Chem. 255, S. 5.

Worms, im März 1898.

93. A. Fock: Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Körper.

[Eine Erwiderung an Hrn. Isidor Traube.]

(Eingegangen am 5. März.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) hat Hr. I. Traube die von ihm kürzlich aufgestellte Methode der Molekulargewichtsbestimmung auf's Neue[2]) von dem flüssigen und Lösungszustand auf den festen Aggregatzustand übertragen, und das Fundament für diese Uebertragung wird im Wesentlichen gebildet durch den Ausspruch (S. 133 Z. 7), »dass bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Moleküle sich associiren«. Dieser Satz ist aber wohl sehr anfechtbar. Es wird bei der Aufstellung desselben nicht in Betracht gezogen, dass man — abgesehen von der Dimorphie bezw. Polymorphie — zwei scharf getrennte feste Zustände zu unterscheiden hat, nämlich den amorphen und den krystallisirten, und beide lassen sich bekanntlich dahin charakterisiren, dass dem ersten eine regellose, dem letzteren dagegen eine regelmässige Anordnung der kleinsten Theile (Moleküle) zu eigen ist. Nur der amorphe feste Zustand ist die continuirliche Fortsetzung des flüssigen, und bei dem Uebergang in denselben tritt weder ein Schmelzpunkt noch eine Schmelzwärme in Erscheinung. Der Uebergang einer Flüssigkeit in den krystallisirten Zustand ist dagegen unter allen Umständen ein discontinuirlicher, und hier kommt dann für die Volumverhältnisse ein ganz neuer Factor hinzu, nämlich die regelmässige Anordnung der kleinsten Theile. Eine regelmässige Anordnung von Körpern besitzt aber bekanntlich zumeist ein kleineres Volumen als eine willkürliche, zufällige, und die Volumdifferenz zwischen den beiden Zuständen wird im Allgemeinen abhängig sein, einerseits von der Natur und der Beschaffenheit der Körper, andererseits von der mehr oder minder grossen Symmetrie in der regelmässigen Lagerung.

Wenn also bei der Erstarrung einer Flüssigkeit eine Verringerung des Covolumens stattfindet, so dürfte dieser Umstand am leichtesten durch die ohnehin nothwendige Annahme der regelmässigen Anordnung verständlich sein, und die Annahme einer besonderen Association der Moleküle wird dann überflüssig. Jedenfalls erscheinen aber wohl hiernach die I. Traube'schen Deductionen — so lange der durch die regelmässige Anordnung bedingte Factor keine Berücksichtigung findet — als bedenklich und unzulässig. Jener Factor lässt sich aber andererseits ohne Kenntniss der Molekulargrösse und der regelmässigen

[1]) Diese Berichte 31, 130. [2]) Diese Berichte 28, 3300.

Anordnung nicht gut festlegen, und dementsprechend lässt sich auch die I. Traube'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung nicht von dem flüssigen und Lösungszustand auf den festen (krystallisirten) Zustand übertragen.

Um Missverständnissen vorzubeugen, muss ich hier übrigens bemerken, dass nach meiner Ansicht von einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung nach I. Traube auch für den flüssigen Zustand überhaupt nicht die Rede sein kann. Es handelt sich bei derselben überall — wie Ostwald[1]) es treffend charakterisirt — »nur um eine durch Rechenoperationen etwas verschleierte Art des Analogieschlusses«. Wenn keine analog constituirten Körper vorliegen, deren Molekulargrösse sicher bekannt ist, dann versagt das Verfahren.

Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt, die Erörterungen Hrn. I. Traube's[2]) über die bezüglichen Arbeiten anderer Forscher in einigen Punkten zu ergänzen.

Wenn es z. B. heisst, dass Küster bei dem Naphtalin und dem Naphtol Doppelmoleküle constatirte, so wird übersehen, dass ich bereits die Hinfälligkeit dieser Annahme zeigte[3]). Eine mit Wasser ausgelaugte Schmelze dieser beiden Körper kann eben nicht mehr — wie für die Schlussfolgerung nach Küster — eine homogene feste Lösung bilden, denn der eine Bestandtheil ist in Wasser völlig unlöslich.

Was sodann die Kritik meiner Untersuchungen anbetrifft, so wird behauptet: »Wenn früher Fock zu Ergebnissen gelangt war, die mit den meinigen im besten Einklang stehen würden, so kommt derselbe neuerdings zu dem Ergebniss, dass die Moleküle aller festen Salze einfach sind.« Demgegenüber ist zu bemerken, dass ich einzig und allein für die beiden Salze Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat anfänglich Doppelmoleküle[4]) herleitete, aber es geschah das unter der als »fraglich« und »unsicher« hingestellten Voraussetzung, dass die Dissociation eine sehr geringe sei. Andernfalls mussten nothwendig einfache Moleküle gefolgert werden. Der Gegensatz, den hier Herr I. Traube zwischen meinen früheren und neueren Ergebnissen bezw. Interpretationen glaubt construiren zu können, beschränkt sich also auf einen bedingten Schluss hinsichtlich eines einzigen Salzpaares.

Wenn Herr I. Traube aber schliesslich sagt: »Es scheint mir besser, dass die Interpretation der von Fock ausgeführten Versuche durch die ältere Ansicht von Nernst und Roozeboom ersetzt wird, dann würden auch die Fock'schen Ergebnisse mit der molekular-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 574 (1897).
[2]) Diese Berichte 31, 130. [3]) Zeitschr. f. Kryst. 28, 404 (1897).
[4]) Diese Berichte 28, 2734.

volumetrischen Methode in Einklang zu bringen sein«, so ist das letztere einfach nicht richtig. Weder Nernst noch Roozeboom haben auch nur für ein einziges Salz Doppelmoleküle gefolgert, und ebenso lassen sich aus meinen neueren Versuchen[1]) für keinen der Körper Doppelmoleküle erschliessen, und zwar ganz gleichgiltig, ob man von der einfachen Formel $\frac{c(1-\gamma)}{x} = \text{const.}$ (»ältere Ansicht«) ausgeht oder der Summenformel $\frac{c(1-\gamma)}{x} + \frac{c\gamma}{\sqrt{x}} = \text{const.}$ (»neuere Ansicht«).

Herr I. Traube hat jedenfalls wohl keine der für eine solche Schlussfolge erforderlichen Rechnungen durchgeführt. Der Gegensatz, der durch die Forderung der einen oder anderen Formel zum Ausdruck gelangt, erstreckt sich eben nicht soweit, dass irgendwo in dem einen Falle einfache, in dem anderen Falle Doppelmoleküle gefolgert werden müssen; derselbe ist vielmehr nur insofern von Bedeutung, als überhaupt jeglicher Methode, bei der noch Widersprüche — wenn auch untergeordnete — auftreten, noch Bedenken anhaften. Nun habe ich aber in einer neuen Arbeit[2]) gezeigt, dass dieser Gegensatz nur scheinbar war und von einer irrthümlichen Annahme der Dissociation herrührte. In Wirklichkeit werden die Forderungen der beiden Formeln gleichzeitig erfüllt; beide sind gleichberechtigt und führen zu demselben identischen Resultat hinsichtlich der Molekulargrösse. Jeglicher Gegensatz ist also behoben und der Methode können keinerlei Bedenken mehr gegenübergestellt werden.

94. W. Hentschel: Synthese von Diphenylhydantoïn.

(Eingeg. am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bischoff und Hausdörfer[3]) haben die auffallend träge Einwirkung von Phosgen auf Phenylglycinanilid durch Verwendung des letzteren in Form seiner Natrium-Verbindung erzwungen und sind so unter Ringschliessung zu dem Hydantoïnderivat gelangt.

Bei der Darstellung desselben Productes bin ich vom Phenylglycinester ausgegangen, der in Benzollösung glatt mit Phosgen reagirt. Das gebildete Carbaminsäurechlorid giebt mit Anilin condensirt ein Harnstoffderivat, welches schon bei mehrmaligem Umkrystallisiren unter Alkoholabspaltung in Diphenylhydantoïn übergeht.

---

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 28, 337 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 25, 74 (1898).

[3]) Diese Berichte 25, 2273.

Ich bringe diese Phasen des schwierigeren, von Bischoff eingeschlagenen Weges, sowie des neuen bequemeren Verfahrens zum Ausdruck:

Bischoff und Hausdörfer:	Neues Verfahren:
$C_6H_5 . NH . CH_2 . COOC_2H_5$	$C_6H_5 . NH . CH_2 . COOC_2H_5$
$C_6H_5 . NH . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$	$C_6H_5 . N(COCl) . CH_2 . COOC_2H_5$
$C_6H_5 . N(COOC_2H_5) . CH_2 . CO . NH . C_6H_5$	$C_6H_5 . N(CO . NH . C_6H_5) . CH_2 . COOC_2H_5$
$C_6H_5 . N . CH_2 . CO . N . C_6H_5$ (CO)	$C_6H_5 . N . CH_2 . CO . N . C_6H_5$ (CO)

Leitet man in eine 30-procentige Lösung von Phenylglycinester in Benzol Chlorkohlenoxyd ein, so findet die Bildung des Essigester-carbaminsäurechlorids unter geringer Erwärmung statt. Die phosgengesättigte Lösung hinterlässt beim Eintrocknen einen krystallinischen Rückstand, der nach fleissigem Verreiben mit Alkohol und wiederholtem sorgfältigem Abpressen als ein blendend weisses Krystallpulver erscheint.

Dasselbe ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich. Aus heisser petrolätherischer Lösung scheidet es sich zwar ölig ab, fügt man aber zu der klaren Lösung etwas Alkohol, so scheidet sich die chlorhaltige Substanz beim Erkalten in grossen, flachen, wasserhellen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 60° ab. Dieselben zersetzen sich bei höherer Temperatur unter Gasentwickelung.

$C_6H_5.N(COCl).CH_2.COOC_2H_5$. Ber. C 54.66, H 4.97, Cl 14.70, N 5.79.
Gef. » 54.63, » 5.13, » 14.66, » 5.33.

Diese Bildung von Essigester-Carbaminsäurechlorid steht in naher Beziehung zur Bildungsweise von Methylphenylcarbaminsäurechlorid aus Phosgen und Methylanilin[1]), die ebenso leicht in Benzollösung zu Stande kommt.

Erwärmt man das, wie erwähnt, bei 60° schmelzende Product mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade, so findet eine rasch vorübergehende, ziemlich lebhafte Einwirkung statt. Wenn man die Schmelze durch verdünnte Salzsäure von überschüssigem Anilin und Anilinchlorhydrat befreit, so erhält man den aus Alkohol umzukrystallisirenden Carbanilphenylglycinester, dessen Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren von 80° bis auf 139°, den Schmelzpunkt des Diphenylhydantoïns, hinaufgeht. Während das ursprüngliche Reactionsproduct in Wasser nicht unlöslich, in verdünntem Alkohol ziemlich leicht

[1]) Michler und Zimmermann, diese Berichte 12, 1165.

löslich ist, ist das nach dreimaligem Umkrystallisiren gewonnene Condensationsproduct auch in abs. Alkohol ziemlich schwer löslich; es scheidet sich aus dieser Lösung in glänzenden Blättchen ab, die übereinstimmend mit den Angaben von **Bischoff** und **Hausdörfer** in Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwerlöslich sind.

$$C_6H_5.\underbrace{N.CH_2.CO.N}_{CO}.C_6H_5.$$

Ber. C 71.43, H 4.77, N 11.11.
Gef. » 70.93, » 5.01, » 11.68.

Bei einmaliger Darstellung erfolgte die Bildung des Chlorides aus Glycinester mit 50 pCt. der berechneten Ausbeute, die des Hydantoïns mit einer der theoretischen sich nähernden.

Privatlaboratorium **Seiffersdorf**, Kr. Freystadt.

95. Richard Meyer: Fluorescenz und chemische Constitution.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor Kurzem habe ich einen Versuch gemacht, die zahlreichen über fluorescirende Körper bekannten Einzelthatsachen unter einige allgemeinere Gesichtspunkte zu bringen[1]). Es ergab sich, dass die Fluorescenz organischer Verbindungen, ähnlich wie die Farbe, durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen in ihren Molekülen bedingt sei, für welche ich den Namen »**Fluorophore**« vorgeschlagen habe. Doch zeigte sich weiter, dass das Vorhandensein der fluorophoren Gruppen allein die Fluorescenz noch nicht hervorruft, dass dieselben vielmehr zwischen andere, dichtere Atomcomplexe, z. B. Benzolkerne gelagert sein müssen, wenn dieser Effect eintreten soll. Ausserdem musste der Substitution und ganz besonders der Isomerie, sowie dem Lösungsmittel ein wesentlicher Einfluss zugeschrieben werden.

Im letzten Hefte dieser Berichte[2]) hat Br. **Pawlewski** diesen Versuch einer Kritik unterzogen, welche mich zu einigen Worten der Erwiderung nöthigt. Seine Abhandlung beginnt: »Abgesehen von den Anthracenkörpern, wie auch den Stickstoff- und Schwefel-haltigen Körpern, sollen nach der **Richard Meyer**'schen Theorie alle fluorescirenden Körper: 1. einen zwischen dichteren Atomcomplexen gelegenen Pyronring, 2. den Phtalsäurerest enthalten. Wenn auch diese

---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 24, 468—508 (aus der der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte überreichten Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule zu Braunschweig).

[2]) S. 310.

Theorie für die Körper der Fluoresceïngruppe richtig sein kann, so ist sie doch nicht allgemein gültig, denn es sind Körper vorhanden, welche in der einen oder der anderen Richtung dieser Theorie nicht entsprechen und sich trotzdem durch eine starke Fluorescenz in der Lösung auszeichnen.«

Dem gegenüber habe ich zunächst zu bemerken, dass meine Erörterungen sich ausgesprochenermassen durchaus nicht auf »alle fluorescirenden Körper« beziehen. Im Gegentheil habe ich die Grenzen der Betrachtung sowohl in physikalischer als in chemischer Beziehung sehr eng gezogen; ich habe sie ausdrücklich auf wenige Gruppen organischer Verbindungen beschränkt, »welche einerseits schon eine gewisse Familienähnlichkeit aufweisen und deren einzelne Glieder andererseits einander genügend nahe stehen, um den Einfluss der Zusammensetzung auf die Fluorescenz erkennen zu lassen«[1]).

Wenn jetzt von anderer Seite meinen Ausführungen eine Verallgemeinerung gegeben wird, gegen die ich mich im Voraus direct verwahrt habe, so muss ich dies als unberechtigt zurückweisen. Wenn mir aber gar untergelegt wird, ich hätte die Anwesenheit des Phtalsäurerestes als Bedingung für die Fluorescenz erklärt, so bitte ich doch näher anzugeben, wo hiervon auch nur ein Wort in meiner Abhandlung steht. Meine Ausführungen über die Fluorescenz in der Xanthongruppe würden dem ja auf das Bestimmteste widersprechen. Auch geht aus der ganzen Erörterung hervor, dass der Phtalsäurerest mit der Fluorescenz nichts zu schaffen hat. In der Aufzählung der Fluorophore findet er sich nicht; überdies verweise ich auf die Bemerkungen über die substituirten Fluoresceïne, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der Fluorescenz von der Substitution einerseits im Phtalsäurerest, andererseits in den Resorcinresten[2]).

Man sollte doch von einem Kritiker erwarten dürfen, dass er die Arbeit, welche er der öffentlichen Beurtheilung unterzieht, wenigstens gelesen hat!

Welche Beispiele werden mir nun entgegengehalten, um die Unrichtigkeit meiner Schlussfolgerungen zu beweisen:

1. Das Resorcinbenzeïn. Ich glaube nicht, dass irgend ein Fachgenosse die Constitution dieses Körpers als sicher festgestellt betrachtet. Die für ihn aufgestellte Formel ist doch wohl nur ein Nothbehelf; und der von Pawlewski citirte G. Cohn hat es direct ausgesprochen, dass das Resorcinbenzeïn wahrscheinlich eine xanthonartige Constitution besitzt[3]), d. h. dass es einen zwischen Benzolkerne gelagerten Pyronring enthält.

[1]) loc. cit. S. 475.
[2]) loc. cit. 482 f.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 48, 389.

2. Das von Pawlewski entdeckte »Allofluorescein«[1]. Diesen aus Phtalylchlorid und Resorcin erhaltenen Körper muss man vorläufig wohl unter die problematischen Naturen verweisen. Der Entdecker hat für die amorphe, »schellackähnliche« Substanz eine Formel aufgestellt, nach welcher sie als ein neutraler, unsymmetrischer Phtalsäureresorcinäther aufzufassen wäre[2].

3. Das kürzlich von Boscogrande dargestellte Benzylguajacol, welches ein gelbliches, fluorescirendes Oel bildet. Der Körper liegt selbstverständlich gänzlich ausserhalb meiner Erörterung.

Diesem erdrückenden Material fügt nun Pawlewski noch eine Verbindung hinzu, welche er aus Benzylchlorid und Resorcin durch blosses Erwärmen auf dem Wasserbade, und ohne Anwendung eines Condensationsmittels erhalten hat. Der amorphe Körper, den der Verfasser »verschiedenartig gereinigt« hat, bildet fluorescirende Lösungen. Auf Grund seiner Analysen ertheilt er ihm die Formel:

$$C_6H_5 . C : C_6H_2(OH)_2$$
$$C_6H_5 . C : C_6H_2(OH)_2.$$

Da dieselbe mit den elementaren Begriffen der Benzolchemie im Widerspruche ist, so bedarf sie wohl keiner besonderen Berücksichtigung. — Nicht anders steht es mit einem Acetylderivate.

Dagegen wäre es leicht, eine grosse Zahl gut bekannter Körper anzuführen, welche sich in Wahrheit den von mir abgeleiteten Gesetzmässigkeiten nicht unterordnen, und welche ich deshalb auch vorläufig von der Betrachtung ausgeschlossen habe. So z. B. die zahlreichen fluorescirenden Oxy- und Amido-Naphtalinsulfosäuren, eine Reihe von Chinolinderivaten und viele andere. — Andererseits würde es nicht schwer sein, den Kreis der Untersuchung weiter auszudehnen. Auch der Thiazolring ist ein Fluorophor, da das Dehydrothiotoluidin in alkoholischer Lösung violetblau fluorescirt. Aber eine erschöpfende Behandlung des Gegenstandes lag nicht in meinem Plane. Ich wollte nur die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieses interessante und bisher noch so gut wie brach liegende Gebiet richten — auf die Gefahr hin, dass diese oder jene der von mir gezogenen Folgerungen schliesslich eine Einschränkung erfahren müsste — wie es ja in unserer Wissenschaft schon oftmals geschehen ist.

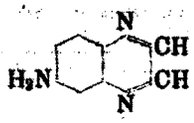
Ich möchte bei diesem Anlasse selbst auf ein Paar Fälle hinweisen, welche meinen Schlussfolgerungen zwar nicht widersprechen,

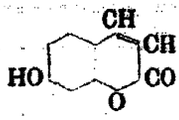
---

[1]) Diese Berichte 28, 108, 2360.

[2]) Des Verfassers »Isophenolphtalein« ist ja in der That nichts anderes, als der längst bekannte Phtalsäurephenylester (vgl. diese Berichte 28, 431).

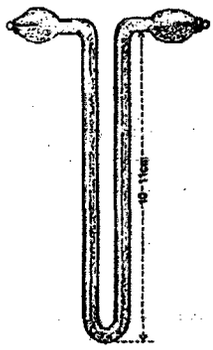
aber nach denselben vielleicht doch etwas überraschen dürften. Das 3-Aminochinoxalin (I.) und das Umbelliferon (II.)[1])

I. 

II. 

geben fluorescirende Lösungen. Ersteres enthält als Fluorophor den Azinring; letzteres einen dem Pyronringe nahe verwandten Atomcomplex. Aber in beiden Körpern sind diese Ringe nicht zwischen Benzolkerne gelagert, sondern nur einseitig in einen solchen eingefügt; was in diesem Falle also genügt, um die Fluorescenz hervorzurufen. — Aber noch weiter: die Muttersubstanzen beider Körper, das Chinoxalin und Cumarin, fluoresciren nicht, während innerhalb des Kreises der von mir erörterten Thatsachen die Fluorescenz im Allgemeinen durch den Eintritt substituirender Gruppen geschwächt wird und daher die Muttersubstanz unter gleichen Umständen stärker fluorescirt als ihre Derivate.

Diese Abweichung schien mir so auffallend, dass ich glaubte, nach einer Erklärung suchen zu müssen. Ich habe eine solche bisher noch nicht gefunden, kann aber mittheilen, dass alkalische Cumarinlösungen bei längerem Stehen eine, wenn auch schwache, so doch deutlich bemerkbare olivgrüne Fluorescenz annehmen. Ich werde mich bemühen, dieser Frage näher zu kommen; dass sie aufgeworfen werden konnte, ist vielleicht ein Zeichen, dass Betrachtungen dieser Art nicht ganz überflüssig sind.



Schliesslich sei es mir bei dieser Gelegenheit gestattet, eine einfache Vorrichtung zu erwähnen, welche mir bei der Demonstration von Fluorescenzerscheinungen gute Dienste geleistet hat. Sie besteht in kleinen, U-förmigen Geissler'schen Röhren[2]), welche zur Durchleuchtung der fluorescirenden Flüssigkeiten nur in diese hineingehängt zu werden brauchen. Ihre Füllung ist Stickstoff von etwa 3 mm Quecksilberdruck; alle anderen Gase, mit denen ich experimentirte, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, Leuchtgas sind viel weniger wirksam. — Am besten treten die Erscheinungen bei Anwendung capillarer Röhren hervor; diese bedürfen aber zur Entwickelung kräftigen Lichtes eines etwas grösseren Induc-

[1]) Auf die Fluorescenz des Umbelliferons machte Hr. F. Tiemann schon auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung aufmerksam.

[2]) Angefertigt durch Hrn. Glasbläser L. Müller-Unkel in Braunschweig.

toriums von beispielsweise 25 mm Funkenlänge. Weitere U-Röhren von etwa 6 mm lichter Weite geben zwar ein weniger helles Licht, werden dafür aber schon durch ein Inductorium von 6–7 mm Funkenlänge zum Leuchten gebracht. Für die Erzeugung des primären Stromes genügt in beiden Fällen eine Spannung von 4–8 Volt. — Man kann bequem mehrere solcher Röhren hinter einander schalten, um die Fluorescenz verschiedener Flüssigkeiten gleichzeitig zu beobachten und direct zu vergleichen. Mässige Verdunkelung des Zimmers genügt.

Hängt man eine solche Röhre beispielsweise in eine alkalische Lösung von 3.6-Dioxyxanthon, so ist die innen röthlich leuchtende Röhre von einem scharfen und intensiv leuchtenden violetten Saum umgeben; eine Lösung von Fluorescein in concentrirter Schwefelsäure erzeugt einen grünen Saum, während die alkalische Fluoresceïnlösung bis in entferntere Schichten hinein ein helles grünes Fluorescenzlicht erstrahlen lässt, u. s. f.

Ich hoffe, dass diese Vorrichtung sich auch für die spectroskopische Untersuchung der Fluorescenzerscheinungen, nöthigenfalls unter Anwendung eines grösseren Inductoriums, brauchbar erweisen wird.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analyt. und techn. Chemie.

---

96. Leopold Kohn und Victor Kulisch: Zur Kenntniss des Strophanthins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. März.)

In dem uns soeben zugekommenen Hefte der »Berichte« finden wir (S. 471) eine Arbeit von H. Thoms »Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophanthus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin«, die es uns nothwendig erscheinen lässt, von Versuchen Mittheilung zu machen, deren Veröffentlichung wir eigentlich einem späteren Zeitpunkte vorbehalten wollten.

Die dürftigen und widersprechenden Angaben in der Literatur des Strophanthins haben uns ebenso wie Thoms veranlasst, das Studium dieses Pflanzenstoffes aufzunehmen, und waren unsere Bemühungen zunächst dahin gerichtet, das Strophanthin in möglichst guter Ausbeute und möglichst reiner Form aus dem Strophanthus-Samen abzuscheiden. Wir glauben, dass uns dies gelungen ist, insofern wir ein krystallisirtes und von den stickstoffhaltigen Beimengungen vollkommen freies Product erhalten haben.

Unsere Darstellungsweise schliesst sich an die Arnaud'sche an. Die Samen wurden zunächst von dem langgestielten federigen Schopfe sorgfältig befreit, möglichst fein zerstossen und dann, zwecks Entfernung der fetten Oele, im Soxleth'schen Apparate durchgreifend mit Petroläther extrahirt, hierauf getrocknet und nun mit 70-procentigem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die filtrirten alkoholischen Extracte wurden mit basischem Bleiacetat und Bleioxyd gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, das fast farblose Filtrat vom Schwefelblei im Vacuum eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen erhielten wir das Roh-Strophanthin krystallisirt und in verhältnissmässig hübschem Zustande. Ausbeute 3—5 g pro 1 kg verarbeiteten Kombé- und hispidus-Samen. Haber gab bessere Ausbeute (0.7 pCt.).

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir ein rein weisses, mikrokrystallinisches, neutrales Product, das sich, wie erwähnt, bei qualitativer und quantitativer (mit 0.4 g nach Dumas ausgeführt) Analyse als gänzlich stickstofffrei erwies.

Bei der Verbrennungsanalyse eines derartigen Productes wurde gefunden:

C 60.89, H 7.82 pCt.

Mit diesen Zahlen stimmen die bei Analyse eines von Merck bezogenen und von uns aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirten Strophanthins erhaltenen gut überein:

Gef. C 60.53, H 7.85 pCt.

Aus diesen Zahlen lassen sich die Formeln $C_{13}H_{20}O_5$

Ber. C 60.93, H 7.81 pCt.

oder $C_{31}H_{48}O_{12}$

Ber. C 60.78, H 7.84 pCt.

ungezwungen ableiten.

Doch scheint uns die erstere auf Grund des Resultates einer Methoxylbestimmung im Strophanthin (gef. ca. 5 pCt. OCH_3 = 1 OCH_3 pro $C_{31}H_{48}O_{12}$) ausgeschlossen und glauben wir uns für die schon von Arnaud aufgestellte Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ aussprechen zu sollen, während wir die von Fraser angegebenen Formeln $C_{16}H_{26}O_8$ oder $C_{20}H_{34}O_{10}$ nicht acceptiren können.

Was den chemischen Charakter des Strophanthins anlangt, so haben uns unsere Versuche dahin geführt, die von Fraser betonte Glykosid-Natur stark in Zweifel zu ziehen. Das durch Mineralsäuren neben dem unlöslichen »Strophanthidin« entstehende wasserlösliche Spaltungsproduct reducirt zwar Fehling'sche Lösung, gab uns aber sonst keine für eine Glykose charakteristische Reaction (Molisch, Nylander, Gährung, Osazon). Auch eine orientirende Analyse gab weit vom Zucker abstehende Werthe. Vielleicht ist dieses Product

auch gar nicht einheitlich. Ueber dieses Spaltungsproduct sowie über die Zusammensetzung des »Strophanthidins« und einiger anderer, aus dem Strophanthin von uns erhaltener Derivate hoffen wir bald in den Wiener »Monatsheften für Chemie« eingehende Mittheilung machen zu können.

Die vorstehenden Zeilen haben nur den Zweck, uns das Recht des Weiterarbeitens auf diesem Gebiet zu wahren.

Wien, II. chem. Universitätslaboratorium: Hofrath Lieben.

---

97. O. F. Wiede: Die Alkalisalze der Ueberchromsäure.

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einiger Zeit konnte über Verbindungen berichtet[1]) werden, die aus der blauen ätherischen Lösung von Ueberchromsäure durch Zusatz von Pyridin oder Anilin in der Kälte isolirt worden waren. Dieselben wurden damals als salzartige Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $CrO_4OMé$ erkannt. Dabei bedeutete das Zeichen Mé zunächst nur einwerthige Reste, wie sie durch Anlagerung von ein- bis dreifach substituirten Ammoniaken an ein Säurehydroxyl entstanden gedacht werden, da es damals in keiner Weise gelingen wollte, die Ueberchromsäure mit fixen Alkalien zu vereinigen. Alle dahingehenden Versuche, den Pyridin- oder Anilin-Rest durch Kalium oder Natrium zu ersetzen, schlugen fehl. Gab man, wie schon früher erwähnt, Kali- oder Natron-Lauge zur Ueberchromsäure hinzu, so bildete sich anfangs zwar eine dunkel gefärbte braune Lösung, die auf eine stattgefundene Reaction schliessen liess, unmittelbar darauf jedoch erfolgte stürmische Zersetzung unter Sauerstoffabgabe.

Es ist nun doch gelungen, aus der Ueberchromsäurelösung Verbindungen mit Kalium- und Ammonium-Hydroxyd zu isoliren, welche, soweit es die Zersetzlichkeit dieser Körper zu beurtheilen gestattet, Salze der Ueberchromsäure mit den genannten Alkalien vorstellen.

Bei der Darstellung des in der früheren Abhandlung eingangs beschriebenen Körpers von der Zusammensetzung $CrO_4 . 3NH_3$, welcher durch allmähliches Zufliessenlassen von Ueberchromsäure in Aether zu gekühltem concentrirtem Ammoniak erhalten wurde, habe ich mitgetheilt, dass man beim Zulassen der Lösung anfangs eine Dunkelbraun- und weiterhin eine Hellbraun-Färbung der ätherischen Flüssigkeit bemerken kann.

Dieser auffällige Farbenwechsel veranlasste Versuche, den anscheinend intermediär gebildeten Körper zu isoliren, welche jedoch

[1]) Diese Berichte 1897, 2178.

zunächst ergebnisslos verliefen. Bei häufig wiederholter Darstellung der Tetroxydammoniakverbindung des Chroms aber, die zu weiteren Experimenten Verwendung fand, konnte in einem Falle in sehr geringer Menge eine braune, feste Masse beobachtet werden, die sich in Wasser mit violetbrauner Farbe löste und sich bald darauf unter Gasentwickelung zersetzte. Der Ort der Entstehung des Körpers gab den Fingerzeig, in welcher Richtung sich die weiteren Versuche zu bewegen hatten. Da nur Spuren von gasförmigem Ammoniak an die betreffende Stelle gelangt sein konnten, so konnte allein die Anwesenheit sehr geringer Mengen des flüchtigen Alkalis die Bildung des neuen Körpers hervorgerufen haben. So gelang es nach einer Reihe von Fehlversuchen, die nur vorübergehend beobachtete Verbindung wieder zu erhalten und rein abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke stellt man sich ähnlich wie früher $^3/_4$ Liter einer ätherischen Ueberchromsäurelösung dar: 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid werden mit 200 g Wasser und ebensoviel Eis zusammengebracht, $^3/_4$ Liter stark gekühlter, gewöhnlicher Aether und darauf 250 ccm einer reinen 10-procentigen (Gew.-Proc.), auf 0° abgekühlten Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt, das Gemisch innig durch einander geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit von der wässrigen getrennt, mit Eiswasser nachgewaschen und in einem geräumigen Kolben in Eis und Salz auf — 5° bis — 10° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Theil des vom Aether aufgenommenen Wassers als Eis an den Gefässwänden ab, was jedoch für die spätere Gewinnung des Körpers nur von Vortheil ist. Hierauf wird eine ätherische Lösung von Ammoniak durch Einleiten des trocknen Gases in $^1/_2$ Liter gewöhnlichen Aether bereitet.

Das Gelingen der weiteren Darstellung hängt wesentlich von der Menge des im Aether zugesetzten Ammoniaks ab, da ein Zuviel davon die entstandene Verbindung entweder schon unter Aether oder doch später nach dem Trocknen rasch zersetzt. Ein bestimmtes Maass dafür lässt sich indessen nicht angeben, da der Gehalt der ätherischen Ueberchromsäure an Chromoxyd nicht constant befunden wurde. Zum ungefähren Anhalt aber diene, dass $^1/_2$ Liter der ätherischen Ueberchromsäurelösung ca. 1.5—1.8 g Chromoxyd enthält. Die Menge des einzuführenden Ammoniaks ist nun so zu bemessen, dass auf ein Molekül Ueberchromsäure höchstens ein Molekül Ammoniak trifft. Im vorliegenden Falle beanspruchen also $^3/_4$ Liter der Säure in Aether etwa $^1/_2$ Liter gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlichem Druck. Unter allen Umständen ist so zu verfahren, dass nach erfolgter Zusammengabe der beiden Lösungen nicht der geringste Ueberschuss an freiem Ammoniak im Aether nachweisbar ist. Unter fortwährendem Bewegen des Kolbens mit Ueberchromsäure wird der ebenfalls auf 5

bis 10° unter Null abgekühlte ammoniakhaltige Aether in kleinen Mengen hinzugefügt, bis der Sättigungspunkt nahezu erreicht ist. Der Augenblick, in dem das Alkali schädlich zu wirken beginnt, ist daran kenntlich, dass der Aether seine ursprünglich indigblaue Farbe verliert und einen violetten Farbenton annimmt. Noch vor dem angedeuteten Zeitpunkte ist der Zusatz von Ammoniak zu unterbrechen. Bei einiger Uebung ist es leicht, den dazu geeigneten Augenblick festzuhalten. Schon nach Zugabe weniger Cubikcentimeter beginnt an den Wandungen des Kolbens die Ausscheidung des neuen Körpers in Form eines schwarzen Beschlages und nach vollständiger Zutheilung und 5 Minuten lang fortgesetzter Bewegung des Gefässes ist der gesammte Niederschlag an der Eiskruste des Kolbens angelegt. Die überschüssige ätherische Lösung wird durch Abgiessen entfernt, durch Losthauen des Eises von den Wänden dieses, zusammen mit dem Niederschlag, aus dem Inneren befördert und auf porösem Thon von anhaftendem Wasser und löslichen Zersetzungsproducten des Salzes befreit. Um dem Körper thunlichst alle Feuchtigkeit zu nehmen, wird er nach dieser Trocknung noch mit kaltem absolutem Alkohol und Aether gewaschen, abermals auf Thon gebracht und hierauf im Exsiccator über Schwefelsäure bei 0° aufbewahrt.

Die so gewonnene Substanz stellt sich dar als rein violetschwarzes Pulver, etwa vom Aussehen pulverisirten Kaliumpermanganats. Die Structur derselben ist deutlich krystallinisch, doch ist die Krystallform in Folge der theilweisen Lösung der Krystalle durch Wasser nicht zu erkennen. Im durchfallenden, wie im auffallenden Lichte erscheinen dieselben violet. In einem kalten Raume, vor Feuchtigkeit geschützt, ist die Verbindung über mehrere Tage anscheinend unzersetzt haltbar. Erst nach längeren Zeiträumen nimmt das Pulver oberflächlich eine gelbe Färbung an und verwandelt sich schliesslich durchgehends in Bichromat. Die einige Stunden im Exsiccator getrocknete Substanz erwies sich als einheitlich und ergab bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung:

$NH_4CrO_5 + H_2O_2$.

Ber. Cr 28.3, NH_3 9.2, H 3.26.
» 29.2, 29.5, 29.0, » 10.0, 9.4, 9.0, 9.0, » 3.56, 3.14, 3.48.

Zur Chrombestimmung wurde das Salz in Wasser gelöst, reducirt und das Chrom durch Ammoniak gefällt. Das Ammoniak ist mittels Natronlauge in Freiheit gesetzt und in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure übergetrieben worden. Die Wasserbestimmung geschah im Verbrennungsrohr. Zur Ermittelung des Sauerstoffgehaltes wurde das Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, der frei werdende Sauerstoff aufgefangen und durch Pyrogallollösung absorbirt. Das jodometrische Verfahren ist hier nicht anwendbar, da der Sauerstoff von der in Wasser gelösten Verbindung bei Zugabe der Säure zu heftig in Freiheit

gesetzt wird. Trotz Kühlung auf 0° wird derselbe zum Theil als solcher frei. Abweichend von der früheren Bestimmung wird die Substanz in Eiswasser gelöst und rasch in das Zersetzungskölbchen, in dem sich bereits die verdünnte Säure vorfindet, eingelassen. Wird anders als in besagter Weise verfahren, so erhält man zu niedrige Werthe, da das Wasser nach einiger Zeit auf die Verbindung in anderem Sinne als Schwefelsäure einwirkt. Während diese bis zu Chromisalz reducirt, entsteht mit Wasser Chromat. Es ergaben sich 35.1 pCt. und 35.2 pCt. Sauerstoff. Für acht abgegebene Sauerstoffäquivalente berechnen sich 34.8 pCt.

Wie geschildert, ist die reine, trockne Verbindung im Exsiccator einige Tage beständig. An freier Luft jedoch ist sie nach 24 Stunden völlig in Ammoniumbichromat umgewandelt. Beim raschen Erhitzen verbrennt das Salz mit lautem Zischen zu Chromoxyd unter Auftreten rothbrauner Dämpfe von Stickoxyden. In Eiswasser löst es sich mit violetbrauner Farbe. Die Reaction der Lösung gegen Lakmus ist neutral. In concentrirtem Zustande tritt sehr bald Zersetzung unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Bichromat ein. Mit Wasser von höherer Temperatur geht der Zerfall entsprechend rascher vor sich. In Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform ist das Salz unlöslich. In gleicher Weise wie Wasser wirken fixe Alkalien zersetzend darauf ein.

Mit Ammoniak entweicht anfangs Gas; das Endproduct der Einwirkung jedoch ist, falls diese in der Kälte geschieht, das früher beschriebene Chromtetroxydammoniak. Verdünnte Schwefelsäure verursacht, nach vorübergehender Bildung einer indigoblauen Lösung, tiefer gehenden Zerfall zu Chromisalz. Ueberschichtet man die trockne oder die in Eiswasser gelöste Verbindung mit Aether und säuert hierauf mit Schwefelsäure an, so geht die intensiv blaue Lösung in den Aether über.

Baryumchlorid, ebenso Bleiacetat erzeugen mit unzersetzter, wässriger Salzlösung einen violetbraunen Niederschlag, der bald darauf unter Gasentwickelung in gelbes Chromat übergeht. Silbernitrat giebt eine braunviolette Trübung, die sich sofort in rothbraunes Silberchromat verwandelt. Kupfersulfat ruft keine auffallende Erscheinung hervor. Eisenchlorid giebt eine grasgrüne Färbung, die beim Erwärmen oder Stehen unter Sauerstoffentwickelung in Gelb umschlägt. Ferrosulfat wird sofort unter Aufsteigen von Glasbläschen in eine gelbe Lösung verwandelt. Kaliumpermanganat bildet eine blutrothe Lösung, die beim Ansäuern Sauerstoff entweichen und Braunstein fallen lässt.

Das bisherige Verfahren unter Verwendung ätherischer Ueberchromsäure nun auch für die Darstellung einer Kalium- oder Natrium-Verbindung brauchbar zu machen, begegnete am Anfang Schwierig-

keiten. In Wasser gelöstes Alkali wirkt auch dann, wenn seine Lösung unter 0° abgekühlt wird, stets zersetzend ein, deshalb, weil an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten Alkali immer im Ueberschuss ist und letzteres, wie gezeigt wurde, in freiem Zustande das Bestehen von Ueberchromsäureverbindungen nicht duldet. Die Vereinigung von Alkali mit Ueberchromsäure war nur dann zu erwarten, wenn Alkalihydroxyd in berechneter Menge in ebenso fein vertheilter Form mit der Säure zusammengebracht wurde, in welcher sich diese selbst befindet.

Das einzige Mittel, die Vertheilung zu bewirken, bot alkoholische Alkalilösung; und, obwohl Alkohol von über 0° Temperatur rasch reducirend auf Ueberchromsäure einwirkt, erwies sich derselbe zur Einführung des Alkalis bei der niederen Temperatur von —5 bis —10° als verwendbar.

Man stellt sich abermals ³/₄ Liter der ätherischen Ueberchromsäure her und kühlt sie auf wenigstens —5° ab. Von dem sich ausscheidenden Eise ist die Flüssigkeit diesmal durch Umfüllen zu sondern. Hierauf wird ca. 2 g festes, reines Aetzkali gepulvert und in ca. ¹/₂ L absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird gleichfalls auf —5° gebracht und unter gutem Vermengen nach und nach in die Ueberchromsäure eingegossen. Die Temperatur darf dabei nicht über —5° heraufgehen. Erfolgt die Zutheilung zu rasch, so fällt der entstehende Körper bisweilen amorph aus, was seine Beständigkeit im trocknen Zustande beeinträchtigt. Alsbald nach begonnenem Zufügen scheidet sich ein flockiges, violettes Pulver ab, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach beendeter Operation muss die Farbe der Lösung in dünnen Schichten noch das Vorhandensein überschüssiger Ueberchromsäure anzeigen. Um den ausgefallenen Körper zu isoliren, lässt man die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird vorsichtig entfernt, der Bodensatz auf einer Nutsche rasch abgesaugt, hierauf mit stark gekühltem absolutem Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon gegossen. Der Körper erscheint als einheitliches, violettes, undeutlich krystallinisches Pulver von etwas hellerer Tönung wie das Ammoniumsalz. Nach kurzer Trocknung an der Luft wurde die Analyse vorgenommen und lieferte folgende Werthe:

$KCrO_4 + H_2O_2$.	Ber. Cr 25.4,	K 19.0,	H 0.97.
	Gef. » 26.0, 26.0,	» 20.4, 20.2,	» 1.26.

Das Chrom wurde wie oben bestimmt, das Kalium als Sulfat gewogen. Die Wasserbestimmung erfolgte wie früher. Auch wurde der durch verdünnte Schwefelsäure frei werdende Sauerstoff zu bestimmen versucht. Statt der berechneten 31.2 pCt wurden jedoch nur zu niedere, zwischen 22—28 pCt. schwankende Zahlen erlangt, was in der

Unbeständigkeit der Kaliumverbindung, insbesondere gegen Wasser begründet ist.

Die Lösung des Kaliumsalzes in Wasser zeigt — soweit dies festzustellen war — alle Erscheinungen der Lösung des Ammoniumsalzes. Während im trocknen Zustande letzteres aber nur unter lebhaftem Zischen verbrennt, besitzt das Kaliumsalz äusserst explosive Eigenschaften. Schon bei wenigen Graden über 0° zersetzt es sich bereits auf dem Thonteller, manchmal erst beim Berühren, meist von selbst mit scharfem Knall. Die Heftigkeit des Zerfalls kommt der des Jodstickstoffs ziemlich nahe. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Analyse des Körpers dadurch an Genauigkeit einbüsst. Nur bei 0° und darunter ist es möglich Wägungen damit vorzunehmen. Ist das Salz amorph abgeschieden, was an seiner helleren Farbe ersichtlich ist, so lässt es sich garnicht trocknen, sondern beginnt sofort sich langsam zu zersetzen. Dabei beobachtet man Anfangs Schwarz-, später Gelb-Färbung. Es hinterbleibt schliesslich Kaliumbichromat.

Schon bei geringer Erwärmung der Substanz im Reagensrohr, z. B. durch die Hand, erfolgt Explosion. — Der Unterschied in der Explosivität des Ammonium- und des Kalium-Salzes liegt jedenfalls nur an der leichten Oxydirbarkeit des Ammoniums zu Stickoxyden, wobei der sonst frei werdende Sauerstoff gebunden wird. Die grössere Haltbarkeit hingegen der Ammoniumverbindung hängt anscheinend mit der Beständigkeit des Pyridin- und Anilin-Salzes zusammen. Es geht daraus hervor, dass der Stickstoff die relativ grosse Stabilität der Verbindungen verursacht.

Versucht man nun in gleicher Weise wie das Kaliumsalz eine Natriumverbindung herzustellen, so gelingt dies nicht. Wohl entsteht nach Zusammengabe von alkoholischem Natriumhydroxyd und ätherischer Ueberchromsäure eine violette Lösung, doch tritt auch nach längerer Zeit keine Abscheidung eines festen Körpers ein, selbst nicht, wenn gekühltes Ligroin oder andere Fällungsmittel zugefügt werden. Schüttelt man aber die ätherisch-alkoholische Lösung mit Wasser, so geht mit braunvioletter Farbe eine Verbindung in's Wasser über, welche in ihren Eigenschaften mit dem Kalium- und Ammonium-Salz übereinstimmt. Es ist also auch eine diesen Salzen ähnliche Natriumverbindung entstanden.

Aus der Darstellung, der Analyse und dem Verhalten der beschriebenen Körper erhellt, dass hier analoge Verbindungen vorliegen.

Kalium, Ammonium und anscheinend auch Natrium können einander darin gleichwerthig vertreten. — Es ist dies deshalb besonders bemerkenswerth, weil im Chromtetroxydammoniak die Ammoniakgruppen im Gegensatz dazu durch fixes Alkali nicht ersetzbar waren.

Die Analyse hat weiterhin ergeben, dass — wie in den früher beschriebenen Verbindungen mit Pyridin und Anilin 1 Molekül des basischen Restes — nur 1 Alkali mit 1 Atom Chrom verbunden sein kann. Ueberschüssiges Pyridin oder Anilin wurden von der Ueberchromsäure nicht aufgenommen, und durch mehr als 1 Alkali werden die neugebildeten Körper zersetzt. Den beiden verschiedenen Verbindungsklassen muss demnach eine Säure zu Grunde liegen, welche nur ein durch Alkali oder ähnlich wirkende Reste ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Zwischen den verglichenen Verbindungen besteht indessen ein erheblicher Unterschied im Sauerstoffgehalte. Verdünnte Schwefelsäure macht aus dem Pyridinsalz 6 Sauerstoffäquivalente frei, aus der Ammoniumverbindung dagegen 8, ehe die 3-werthige Form des Chroms erreicht wird.

Um festzustellen, wodurch das Mehr an Sauerstoff beim Alkalisalz bedingt ist, wurde die zu seiner Darstellung dienende Ueberchromsäurelösung näher untersucht.

Zunächst sei hervorgehoben, dass zur Gewinnung der Alkalisalze ca. $2^1/_2$-mal mehr Wasserstoffsuperoxyd nöthig ist, als für das Anilin- und Pyridin-Salz. Ohne den erhöhten Zusatz von Superoxyd konnte keine Alkaliverbindung isolirt werden[1]).

Der gröfsere Sauerstoffgehalt der Alkalisalze hängt demnach von der vermehrten Zugabe von Superoxyd ab.

Das Wasserstoffsuperoxyd kann nun aber nicht derart eingewirkt haben, dass sich eine um 1 Atom Sauerstoff reichere Ueberchromsäure gebildet hätte.

In diesem Falle müsste die neue Säure schon in der ätherischen Flüssigkeit vorliegen.

Behandelt man eine mit viel Superoxyd bereitete Ueberchromsäurelösung mit Pyridin und entfernt den Aether durch Abblasen, so erhält man in jedem Falle die charakteristischen indigoblauen Schuppen des bekannten Ueberchromsäurepyridinsalzes.

Die den Alkalisalzen zu Grunde liegende Säure ist also dieselbe, wie im Anilin- und Pyridin-Salz.

Die Ursache des höheren Sauerstoffgehaltes der Alkaliverbindungen muss folglich von Wasserstoffsuperoxyd als solchem herrühren, welche Annahme, wie analytisch festgestellt, durch den Wasserstoffgehalt der Verbindungen gestützt wird.

Es entsteht jetzt die Frage, ob denn das Superoxyd im Aether bereits an die Ueberchromsäure angelagert ist. Bei der Leichtlöslichkeit des Superoxydes in Aether ist es ebensowohl möglich, dass darin

---

[1]) Es erfolgte dabei unter Sauerstoffentwickelung stets völliger Zerfall der Lösung.

Ueberchromsäure und Wasserstoffsuperoxyd frei neben einander existiren.

In der That bestehen sie frei neben einander, wie das Verhalten der ätherischen Ueberchromsäure gegen Wasser beweist.

Wird nämlich ätherische Ueberchromsäure, wie sie zur Herstellung der Alkalisalze verwandt wird, mit Eiswasser ausgeschüttelt, so färbt sich dieses intensiv rothviolet[1]). Versucht man den violetten Körper mit reinem Aether aus dem Wasser auszuziehen, so gelingt das nicht. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht augenblicklich tiefes Indigblau, das vom Aether rasch absorbirt wird. Wird die blaue ätherische Flüssigkeit mit frischem Wasser geschüttelt, so färbt sich dieses nun nicht mehr violet. — Die Pyridinprobe identificirte die blaue Lösung als die bekannte Ueberchromsäure.

Daraus geht hervor:

1) die violette wässrige Lösung enthält eine Ueberchromsäureverbindung;

2) dieselbe (letztere) entsteht nur, wenn eine grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd angewendet wird;

3) sie bildet sich erst mit einem Ueberschuss von Wasser — im Wasser — und muss daher dieses an der Reaction selbst Theil genommen haben.

In der blauen ätherischen Lösung für Alkalisalze kann deshalb nur neben freiem Wasserstoffsuperoxyd das Anhydrid der Ueberchromsäure vorhanden sein.

Die Reaction zwischen der blauen Aetherlösung und Wasser hat sich folglich nach der Gleichung vollzogen:

$$Cr_2O_9 + H_2O + 2\,xH_2O_2 = 2CrO_4 . OH + xH_2O_2.$$

In dem gelösten rothvioletten Körper ist also eine Verbindung der freien Ueberchromsäure $CrO_4 . OH$ mit Wasserstoffsuperoxyd zu erblicken.

Es unterliegt ferner keinem Zweifel, dass sich die Alkalihydroxyde gegen Ueberchromsäureanhydrid und Superoxyd genau ebenso verhalten, wie es sich für das Wasser hat nachweisen lassen. Setzt man also in die Gleichung an Stelle von H_2O eine entsprechende Alkaliverbindung ein, so wird damit zugleich die allgemeine Reaction der Bildung von Ueberchromsäuresalzen ausgedrückt.

Die Rolle des Wasserstoffsuperoxydes in den besprochenen Verbindungen fasse ich auf als die von Krystall-Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) Die gleich gefärbte und sich gleich verhaltende Lösung erhält man auch ohne Anwendung von Aether, wenn überschüssiges, kaltes Wasserstoffsuperoxyd zu wenig wässriger Chromsäure zugefügt wird. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei durch Blau in Rothviolet über.

Damit werden alle bisher beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes führe ich aus dem gleichen Grunde, wie sonst auf höheren Krystallwassergehalt, hier auf die Addition mehrerer Wasserstoffsuperoxyd-Moleküle zurück. Für die allgemeine Formel der Ueberchromsäuresalze wähle ich daher den Ausdruck

$$CrO_4 . OMé + xH_2O_2.$$

Die kürzlich von mir beschriebenen Salze aus Ueberchromsäure und organischen Basen besitzen anscheinend nicht die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu addiren. Es rührt dies vielleicht davon her, dass die Grösse der organischen Moleküle den Eintritt weiterer Gruppen verhindert.

Der milden Witterung wegen ist die Untersuchung nicht in allen Theilen soweit gediehen, als es vielleicht wünschenwerth erscheint. Bei Beginn des nächsten Winters gedenke ich deshalb noch Einiges davon zu vervollständigen.

München, den 12. März 1898.

---

98. A. Ladenburg: Ueber Racemie.

(Eingegangen am 14. März.)

I. Partielle Racemie.

(Gemeinschaftlich mit W. Herz.)

Vor mehreren Jahren, als ich das β-Pipecolin in seine optischen Isomeren spaltete [1]), habe ich gefunden, dass man aus dem Bitartrat wieder inactive Base abscheidet, sobald man die Krystallisation bei Wasserbadtemperatur vornimmt, dass man aber linksdrehendes Pipecolin erhält, falls die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte geschieht.

Ich habe daraus geschlossen, dass es partielle Racemie, d. h. Verbindungen unvollständiger Spiegelbilder giebt, und dass diese ebenso wie die wahren Racemkörper eine Umwandlungstemperatur im Sinne van't Hoff's besitzen.

Etwas später hat E. Fischer gezeigt, dass Manon- und Gluconsäure sich nicht mit einander vereinigen, ebenso wie die Kalksalze der beiden Säuren, was ihn zu der Erklärung veranlasste, »dass keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden sei«.

---

[1]) Diese Berichte 27, 75.

Bei der letzten Naturforscherversammlung in Braunschweig ist bei Gelegenheit einer Mittheilung Marckwald's über Racemie eine Discussion zwischen diesem und mir entstanden, bei der M. mit grosser Bestimmtheit den Standpunkt Fischer's vertrat und die von mir gefundene Thatsache nicht als Gegenbeweis gelten lassen wollte [1]).

Dies war die Veranlassung zu den folgenden Versuchen, die gemeinschaftlich mit W. Herz ausgeführt wurden.

Schon von früheren Versuchen war uns die Erinnerung geblieben an Salze activer Basen mit inactiven aber spaltbaren Säuren, die bei der Zerlegung wieder inactive Säuren lieferten. Das gilt z. B. von dem pyroweinsauren Chinin und dem β-oxybuttersauren Strychnin. Zunächst stellte sich die Frage, ob man es hier mit chemischen Individuen oder mit Gemengen der Salze von *d*- und *l*-Pyroweinsäure resp. β-Oxybuttersäure zu thun habe. Dies konnte nur durch ein eingehendes Studium entschieden werden, und dazu eignete sich am besten das pyroweinsaure (methylbutandisaure) Chinin, das namentlich aus Alkohol gut krystallisirt erhalten wurde.

Wenn man bedenkt, dass die Körper, um deren Gemische oder Verbindung es sich hier handelt, nicht enantiomorph sind, also im Allgemeinen doch verschiedene physikalische Eigenschaften haben müssen, so konnte von diesem Gesichtspunkt aus die Frage zur Lösung geführt werden. Es wurde deshalb die Bildung des Salzes bei verschiedenen Temperaturen veranlasst und jeweils die Säure auf ihre optischen Eigenschaften untersucht, wobei bemerkt sein mag, dass die Abscheidung und Isolirung der Säure immer genau in der gleichen Weise geschah und eine Inactivirung ausgeschlossen war.

Es zeigte sich nun, dass man aus alkoholischer Lösung (sogen. absoluter Alkohol von 99.8 pCt.) das Salz bei 0°, bei 18°, und bei 30° bilden kann, und dass die darin enthaltene Säure stets vollständig inactiv ist. Schon diese Beobachtungen sprechen gegen das Vorhandensein eines blossen Gemenges zweier Körper, die wohl bei einer Temperatur eine gleiche Löslichkeit haben konnten, die aber doch nicht bei so verschiedenen Temperaturen dieselbe Löslichkeit zeigen sollten, und dieses lag doch hier vor, denn selbst beim Umkrystallisiren wurde immer wieder das Salz mit der inactiven Säure erhalten.

[1]) In der kürzlich erschienenen 2. Auflage von Landolt's viel benutztem Werk (p. 86) über das optische Drehungsvermögen wird auch dieser Standpunkt eingenommen.

Immerhin schien der Beweis für eine Verbindung noch sehr unvollständig, doch durften wir hoffen, ihn zu vervollständigen durch den Vergleich dieses *i*-pyroweinsauren Chinins mit *d*- und *l*-pyroweinsaurem Salz.

Das *d*-pyroweinsaure Chinin war verhältnissmässig leicht zu beschaffen, man brauchte nur die Säure nach meinen früheren Angaben[1]) durch Strychnin zu spalten, wobei reine *d*-Säure gewonnen wird. Hierbei fanden wir auch die früheren Daten über das Drehungsvermögen der Säure und dessen Unabhängigkeit von der Menge Lösungsmittel durchaus bestätigt[2]). Anders lag es mit der *l*-Säure, die man meist nur mit $^2/_5$ des richtigen Drehungsvermögens aus den Mutterlaugen des *d*-pyroweinsauren Strychnins abscheiden kann.

Was nun das *d*-pyroweinsaure Chinin betrifft, so krystallisirt es aus Alkohol ziemlich schwierig und unschön und scheidet sich zunächst nur als Syrup ab. Dasselbe ist der Fall bei dem unreinen Salz der *l*-Säure, während das Salz der *i*-Säure sofort krystallisirt und keine Spur eines Syrups weder zu Beginn noch zuletzt erscheinen lässt.

Die Schmelzpunkte der Salze der *d*- und der *i*-Säure wurden wiederholt und immer gleichzeitig bestimmt, sodass ein Irrthum ausgeschlossen ist. Danach sintert das erstere bei 166° und schmilzt bei 169—171°, während das Salz der *i*-Säure bei 173° zusammensintert und bei 174—175° schmilzt. Jedenfalls liegt also der Schmelzpunkt des Salzes der *i*-Säure höher, wenn auch nur um wenige Grade. Auch diese Beobachtung spricht zu Gunsten der Annahme einer Verbindung.

Schliesslich wurde die Löslichkeit der beiden Chininsalze in absolutem Alkohol bei 18° bestimmt. Es ergab sich, dass 100 Theile des Alkohols bei 18°: 3.2 Theile des aus der *i*-Säure stammenden Salzes und 4.2 Theile des Salzes der *d*-Säure aufnahmen.

Diese Thatsache erscheint uns als ein entscheidender Grund zu Gunsten der Racemie, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht.

Entweder das *l*-pyroweinsaure Chinin hat genau die Löslichkeit des *d*-Salzes. Dann müsste der Alkohol aus dem Gemenge beider mehr Salz lösen als aus einem Salz, wie aus den Versuchen von Rüdorf[3]) hervorgeht, während in unseren Versuchen die Löslichkeit herabgeht.

Oder das Salz der *l*-Säure hat eine von der des Salzes der *d*-Säure verschiedene Löslichkeit. Dann wäre es unverständlich, warum aus der alkoholischen Lösung stets gleiche Mengen der verschieden löslichen Salze auskrystallisiren, deren Verhältniss sich auch beim Umkrystallisiren nicht ändert.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1170. [2]) Diese Berichte 29, 1254.
[3]) Pogg. Ann. 148, 456 und 555.

Alle diese Thatsachen bestimmen uns zu der Ansicht, es sei das Salz der *i*-Säure ein einheitliches und die darin enthaltene Säure sei eine racemische, wodurch die partielle Racemie bewiesen wäre. Wir halten übrigens die Versuche nicht für abgeschlossen und hoffen noch mehr Material für diese Ansicht beibringen zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass auch das Salz der *l*-Säure löslicher ist als das der *r*-Säure, und es wird vielleicht so gelingen, die *l*-Pyroweinsäure rein darzustellen.

Ferner beabsichtigen wir, ähnliche Versuche mit dem Pipecolin auszuführen, wo ja die beiden enantiomorphen Formen darstellbar sind.

Schliesslich soll auch die Frage nach der Umwandlungstemperatur halbracemischer Verbindungen untersucht werden.

Nachschrift. Vor Absendung dieses Manuscripts haben wir noch einige der oben angedeuteten Versuche ausgeführt, über die kurz berichtet werden soll.

Zunächst haben wir, um das Vorhandensein einer Umwandlungstemperatur nachzuweisen, das pyroweinsaure Chinin auch aus Alkohol bei 70° auskrystallisiren lassen und gefunden, dass man auf diese Weise ein Salz erhält, dessen Säure eine deutliche, wenn auch schwache Rechtsdrehung zeigt. Die Säure drehte nämlich in 10-procentiger Lösung um etwa 0.1° nach rechts. Dadurch ist zweifellos der Einfluss der Temperatur dargethan.

II. Racemie bei Flüssigkeiten.

Hier mögen noch einige Bemerkungen über Racemie bei Flüssigkeiten Platz finden.

Mehrfach habe ich versucht, die racemische Natur des inactiven Coniins zu erweisen [1]), und doch scheinen meine Gründe und Versuche keine allgemeine Anerkennung gefunden zu haben.

So wird in der schon citirten 2. Auflage des berühmten Landolt'schen Buches die Existenz flüssiger Racemkörper als durchaus zweifelhaft hingestellt, während ich der Meinung bin, dass, wenn man überhaupt Racemie zugiebt, sie auch bei Flüssigkeiten vorhanden sein kann, während natürlich der Beweis, dass eine Verbindung vorliegt, bei den Flüssigkeiten weit schwerer zu führen ist.

Für das flüssige inactive Coniin glaube ich aber einen solchen Beweis geführt zu haben. Dies giebt Landolt nicht zu. Er weist auf die von Bussy und Buignet beobachtete Wärmetönung beim Vermischen von Aether und Schwefelkohlenstoff hin, um darzuthun, dass die von mir beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin beobachtete Wärmetönung nichts für die racemische Natur des *i*-Coniins beweise.

[1]) Ann. d. Chem. 247, 81 und diese Berichte 27, 163; 28, 1991 und 30, 485.

Diesen Einwand kann ich nicht für berechtigt halten. Wiederholt habe ich darauf hingewiesen und durch Versuche zu beweisen gesucht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten gleicher Temperatur und gleicher Dichte das Temperaturgleichgewicht nicht gestört wird, falls keine Volumänderung und keine chemische Reaction eintrete. Die Bedingung der gleichen Dichte ist aber bei dem Versuch von Bussy und Buignet nicht erfüllt, er kann also für die vorliegende Frage nicht in Betracht gezogen werden.

Noch eines anderen Einwands muss ich gedenken, der mir jüngst von befreundeter Seite gemacht wurde.

Meist wird angenommen, dass in Dampfform keine Racemkörper existiren, sondern dass sie in ihre Componenten zerfallen sind. Man kann daher auf 2 Wegen diesen Zustand erreichen: entweder man verwandelt die activen Componenten getrennt in Dampf und mischt sie dann, oder man mischt sie im flüssigen Zustand und verwandelt das Gemenge resp. die entstandene Verbindung in Dampf. Sind Anfangs- und End-Temperatur gleich in beiden Fällen, so muss nach einem bekannten Satz auch die verbrauchte Energie gleich sein.

Nun, so wendet man ein, könnte in gewissen Fällen die Summe der Verdampfungswärmen der Componenten nicht genau gleich der Verdampfungswärme des Gemisches sein, sodass erst durch Addition der Wärmetönung beim Vermischen der Flüssigkeiten, die verlangte Gleichheit entsteht.

Ich möchte dagegen hervorheben, dass mir dieser Einwand durch meine Versuche widerlegt scheint. Diese ergaben, dass keine Wärmetönung entsteht beim Vermischen gleich dichter Flüssigkeiten, die nicht chemisch auf einander reagiren und ihr spec. Gewicht nicht ändern.

---

99. J. H. van 't Hoff und H. M. Dawson: Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.

(Vorgetragen von Hrn. van 't Hoff in der Sitzung vom 8. November 1897.)

Nachdem von Hrn. Kenrick[1]) festgestellt war, dass die racemische Form des Ammoniumbimalats oberhalb 70° unter Krystallwasserabspaltung in *l*- und *r*-Bimalat zerfällt, entsprechend:

$$(C_4H_5O_5NH_4)_2\,2H_2O = \circlearrowleft C_4H_5O_5NH_4 + \circlearrowright C_4H_5O_5NH_4 + 2H_2O,$$

fiel unsere Aufmerksamkeit auf eine Beobachtung von Pasteur[2]), die hier wörtlich mitgetheilt sei:

[1]) Diese Berichte 30, 1749.

[2]) Ann. de Chem. et de Physique [3] 34, 46.

»Beim Einengen der Lösung von inactivem Ammoniumbimalat können zwei verschiedene Krystallisationen erhalten werden. Diejenige, welche sich zuerst bildet, entspricht der Form und Zusammensetzung nach dem activen Bimalat, nur zeigt dies inactive Bimalat keine hemiëdrische Flächen. Wird die überstehende Mutterlauge abgegossen und sich selber überlassen, so bilden sich alsbald neue Krystalle, die sich in einigen Stunden zu grossen, vollkommen durchsichtigen Individuen entwickeln.«

Die zuletzt erwähnte zweite Krystallisation ist das bekannte, auch von Kenrick untersuchte hydratische Racemat. Das ihr vorangehende inactive Salz forderte jedoch zu einer eingehenderen Untersuchung auf, umsomehr, als ganz neulich von den HHrn. Kipping und Pope[1]) auf derartige, von ihnen als »pseudoracemisch« bezeichnete Formen die Aufmerksamkeit gelenkt wurde. Ganz wie das von Pasteur beschriebene Bimalat sind dieselben dadurch charakterisirt, dass sie, wiewohl inactiv, in Krystallform der activen Modification entsprechen, nur ohne Hemiëdrie.

Uns auf die Autorität von Pasteur und die sich anschliessenden englischen Beobachtungen stützend, haben wir dann auch von vornherein das betreffende Bimalat als eine selbstständige Modification aufgefasst. Die Darstellung gelingt regelmässig, falls das racemische Ammoniumbimalat etwa im gleichen Gewicht Wasser gelöst wird und man unter Vorsichtsmaassregeln, wie diese bei übersättigten Lösungen zu treffen sind, arbeitet, z. B. in zugedeckten Krystallisirschalen die völlige Lösung des Bimalats oberhalb 70° bewirkt. Die gewünschte Ausscheidung findet statt, und die überstehende Mutterlauge ist, wie von Pasteur erwähnt, an racemischem Bimalat stark übersättigt. Die Krystalle sind also etwas schnell von der Mutterlauge zu trennen, eventuell mit Alkohol abzuspülen, und zeigen dann, wie beschrieben, die Form des activen Bimalats, sind jedoch weniger gut ausgebildet.

Ausgehend von der Auffassung, dass eine eigene, also pseudoracemische Modification vorlag, haben wir die Untersuchung zunächst gerichtet auf die Temperatur, bei welcher dieselbe aus dem hydratischen Racemat entsteht. Diese Temperatur sollte voraussichtlich von der von Kenrick gefundenen verschieden sein, da es sich im letzten Falle um Spaltung in die optischen Antipoden, also um eine ganz andere Umwandlung handelt. Die betreffende Temperatur wurde auf zwei Wegen ermittelt.

In erster Linie wurde mit dem Bremer-Frowein'schen Differential-Tensimeter[2]) gearbeitet. Die Umwandlungstemperatur wird

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1897, Trans. 989.

[2]) van 't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 48.

hier bestimmt als Temperatur, wobei die Concentrationen resp. Tensionen der gesättigten Lösungen von den betreffenden Körpern gleich werden. Einerseits war also in diesem Differential-Tensimeter angefeuchtetes hydratisches Racemat, andererseits das angefeuchtete Pasteur'sche Salz gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur war die Tension der letzteren, concentrirteren Lösung die kleinere; diese Differenz, in Millimetern Oel gemessen, steigt anfangs mit der Temperatur an, geht dann aber zurück und wird unweit 72° gleich Null, wie nachstehende Beobachtungen zeigen:

Temperatur	Tensionsdifferenz
32.2°	89 mm Ueberdruck seitens der Racematlösung
48°	177 » » » » »
69.6°	123 » » » » »
71.6°	31 » » » » »
	(Zeichenumkehr des Ueberdrucks)
72.6°	— 29 mm Ueberdruck seitens der Racematlösung
73.6°	—109 » » » » »
74.6°	—184 » » » » »
75.6°	—198 » » » » »

Durch die jetzt eintretende Verwandlung des hydratischen Racemats gleicht sich dann die Differenz beider Tensionen allmählich aus.

Die gesuchte Umwandlungstemperatur liegt also etwas tiefer, als die von Kenrick für die Spaltung in die optischen Antipoden gefundene (74° 6); ausgeschlossen war jedoch nicht, dass diese auf so verschiedenen Wegen mit verschiedenen Präparaten erhaltene Differenz unwesentlich sei, und so ist dann in zweiter Linie ein directer Vergleich vorgenommen worden von beiden Umwandlungstemperaturen auf dilatometrischem Wege mit demselben Präparat.

Ein Dilatometer (I) wurde mit hydratischem Racemat und ebensoviel des zu untersuchenden Salzes in inniger Mischung beschickt[1]). Zum Vergleich wurde ein zweites Dilatometer (II) mit Racemat und activem Bimalat, worin sich also die Kenrick'sche Umwandlung zeigen muss, angefüllt. Die beiden Dilatometer zeigten jetzt eine kaum in Betracht kommende Differenz. Die langsame Ausdehnung, welche die Umwandlung im einen Sinne begleitet, zeigte sich bei beiden oberhalb 73°; die entgegengesetzte Erscheinung unterhalb dieser Temperatur, wie die nachfolgenden Beobachtungen aufweisen:

[1]) van 't Hoff, l. c. S. 39.

Temperatur	Zeit	Dilatometer I	Dilatometer II
74.6°	Anfang	139 mm	141.8 mm
»	nach 1 Stunde	144.6 »	143.5 »
70.6°	Anfang	140.6 »	137.9 »
»	nach 1 Stunde	138.3 »	136.2 »
73.6°	Anfang	144 »	148.2 »
»	nach 1 Stunde	145.4 »	149.5 »
71.6°	Anfang	141.3 »	146.5 »
»	nach 1 Stunde	140.1 »	143.3 »
72.6°	Anfang	143.9 »	146.7 »
»	nach 1 Stunde	143.7 »	145.9 »

Die Annahme, dass in dem Pasteur'schen Salze eine selbstständige, etwa »pseudoracemische« Form vorlag, war bei dieser Gleichheit der Umwandlungstemperaturen wesentlich erschüttert, und so haben wir uns der directen Untersuchung des betreffenden Körpers zugewandt, jetzt unter Berücksichtigung der Möglichkeit, dass darin die active Form, resp. eine Mischung von den beiden Antipoden, vorläge.

Schmelzpunktsbestimmungen gaben zunächst Andeutung in diesem Sinne. Gleichmässig und ziemlich schnell erhitzend (1° Ansteigung pro Minute) schmilzt actives Bimalat bei 158°, die *l*- und *r*-Mischung bei 146°. Die zu untersuchenden Krystalle ergaben als höchsten Werth 154°.

In zweiter Linie wurden die in Rede stehenden Krystalle einzeln umkrystallisirt. Sehr deutlich zeigten sich dabei die quadratischen Formen des activen Malats, öfters neben Krystallen des hydratischen Racemats. Letzteres war allein zu erwarten, falls es sich um eine inactive pseudoracemische Form handelt.

Schliesslich gelang es so grosse, ziemlich wohl ausgebildete Krystalle zu erhalten, dass eine directe Bestimmung der Activität unter Benutzung des die Drehung so stark vermehrenden Ammoniummolybdats Aussicht hatte. Thatsächlich zeigte nun z. B. ein 6.9 Milligramm schweres Krystall eine Rechtsdrehung von 0.314° (auf 10 cm) bei Aufnahme in 4 ccm einer Lösung von $^1/_2$ g Molybdat in 50 ccm. Da 10.9 Milligramm Linksbimalat in dieser Lösung 0.891° Rechtsdrehung zeigen, entsprach das untersuchte Krystall einer Mischung von etwa $^3/_4$ Links- und $^1/_4$ Rechts-Bimalat. Dieses Vorliegen einer Mischung stimmte auch mit dem ganzen Habitus überein, da die betreffenden Krystalle zwar der Hauptform nach activem Bimalat entsprechen, jedoch auf den Flächen immer Unebenheiten und Streifungen zeigen, die von Verwachsung mit etwas entgegengesetzt activem Material herrühren können.

Löslichkeitsbestimmungen. Da die von Pasteur beschriebene Erscheinung also auf Ausscheidung von Rechts- und Links-Bimalat

zurückzuführen ist, aus einer Lösung, die unter Umständen Racemat erzeugt, schliesst sich die Erklärung des jeweilig stattfindenden Vorganges bei Kenrick's Löslichkeitsbestimmungen (zwischen 60° und 80° ausgeführt) an und waren dieselben nur bis zur gewöhnlichen Temperatur durchzuführen. Wir stellen nachstehend das Resultat mit den Beobachtungen von Kenrick zusammen.

a) Inactive Lösungen. Werden Bestimmungen ausgeführt mit Racemat und mit inactiven Mischungen, so entspricht der Spaltungstemperatur ein Schnittpunkt der beiden Löslichkeitscurven (*DA* und *AB*, Fig. 1). Findet die Racematspaltung beim Erwärmen statt, wie beim Ammoniumbimalat, so ist die Löslichkeit des Racemats oberhalb dieser Spaltungstemperatur die grössere, unterhalb die kleinere (*AD*, Fig. 1). Beim Natriumammonium-*l*- und *r*-Tartrat, das sich gerade beim Erwärmen oberhalb 27° racemisirt, liegen die Verhältnisse umgekehrt[1]).

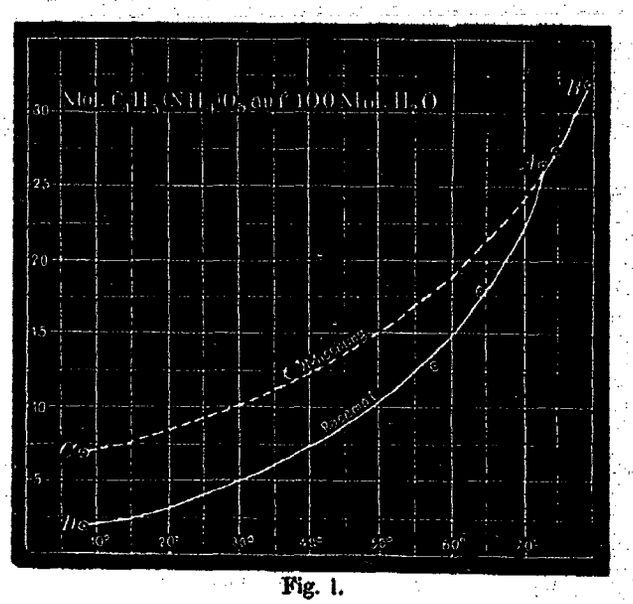


Fig. 1.

Aus den nachstehend nochmals zusammengestellten Versuchen von Kenrick ging schon hervor, dass die Löslichkeitscurven des Racemats und der *l*- und *r*-Mischung oberhalb 70° (*A*, Fig. 1) aufeinander stossen. Die beigefügten Bestimmungen bei 8° beziehen sich dann einerseits auf das Racemat (*D*, Fig. 1), andererseits auf die in

[1]) van 't Hoff, Goldschmidt und Jorissen, Zeitschr. für physik. Chem. 17, 48.

Berührung mit dem Pasteur'schen Salz befindliche Lösung (*C*, Fig. 1), welche jetzt zur gesättigten Lösung des *l*- und *r*-Gemisches (Fortsetzung von *BA*, Fig. 1) geworden ist:

Temperatur	Racemat	*l*- und *r*-Mischung
79.3°	—	32.07 Mol. $C_4H_5O_6NH_4$ auf 100 Mol. H_2O.
74.8°	—	27.4 » » » » » »
72.8°	26.5	— » » » » » »
64.3°	18.07	— » » » » » »
57.8°	13.12	— » » » » » »
8°	1.95	7.05 und 7.01 (Dawson).

b) **Lösungen, gesättigt an activem Bimalat und resp. Racemat oder Bimalatmischung.** Es sind dieses Lösungen, welche für die Spaltungstemperatur ein geeignetes Merkmal aufbieten, da dieselben, falls es sich um Racemat handelt, überschüssiges actives Salz enthalten, also activ sind, sonst nicht, während der relative Ueberschuss mit der jeweiligen Entfernung von der Umwandlungstemperatur ansteigt. Dies zeigte sich in Kenrick's Untersuchung schon ganz klar, wird aber durch eine neue Bestimmung bei 8° noch ergänzt.

Temperatur	Links- und Rechtsbimalat		Relativer Ueberschuss an Linksmalat
79.3°	15.95	15.95	0
74.8°	13.89	13.5	0.014 (zweifelhaft)
72.8°	13.73	12.77	0.086
64.3°	11.67	6.94	0.254
57.8°	10.39	4.71	0.376
8°	2.94	0.16	0.897 (Dawson).

In diesem Verhalten der an inactivem und überschüssig zugesetztem activem Material gesättigten Lösung liegt vielleicht eine einfache Methode, Umwandlungstemperaturen bei racemischer Spaltung aufzufinden. Für Methylmannosid (Fischer und Beensch, diese Berichte **29**, 2927) wurden schon darauf hindeutende Daten gesammelt, liessen sich aber wegen Materialmangel nicht vervollständigen.

c) **Lösungen, gesättigt an inactivem Bimalat allein.** Da auch beim Vergleich der Löslichkeit von inactivem und activem Material Andeutungen über die etwaige Stabilität der racemischen Verbindung gegenüber dem inactiven Gemisch erhalten werden[1]), sei das diesbezüglich Gesammelte hinzugefügt:

[1]) Wyrouboff, Bull. d. la Soc. chim. 41, 215; 42, 52.

Temperatur	Actives Salz	Racemat	*l*- u. *r*-Mischung
76°	16.26	>28.64	28.64
70°	14.51	(23.93)[3]	
15.7°	3.8[1]	(3.67)[3]	
8°	3.02[2]	1.95[2]	7.03.

Wie zu erwarten, hat die *l*- und *r*-Mischung immer eine grössere Löslichkeit als einer der beiden activen Körper, im Maximum etwa die doppelte. Beim Vergleich des letzteren mit dem Racemat ist es jedoch verschieden. Ist das Racemat die instabile Form (bei 76° z. B.), so ist es löslicher als die *l*- und *r*-Mischung, also ohnehin löslicher als der active Körper. Ist das Racemat stabil, so bleibt dies Verhalten bestehen, falls man sich nicht zu sehr von der Umwandlungstemperatur entfernt. Im andern Fall, bei 8° z. B., hat sich jedoch die Sachlage umgekehrt und allgemein lässt sich behaupten, dass, wo das Racemat weniger löslich ist als der active Körper, auch ersteres dem stabilen Zustand entsprechen wird, beim Vergleich mit der *l*- und *r*-Mischung.

---

100. Franz Feist: Strophantin und Strophantidin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter der Bezeichnung Strophantin finden sich in der Literatur, wie im Handel, Producte sehr verschiedener Zusammensetzung, Eigenschaften und toxischer Wirkung, je nach ihrer Herkunft von den verschiedenen Strophanthus-Arten, deren mehr als zwanzig bekannt sind[4]. Herrschte schon in der Unterscheidung und Bezeichnung der Arten lange Zeit beträchtliche Verwirrung, so war dies bei der Bestimmung der auf den europäischen Markt kommenden Samen noch viel mehr der Fall. Der Handel unterscheidet schlechtweg grünen und braunen Samen und führt ersteren auf Str. Kombé, letzteren auf Str. hispidus zurück. Aechter Kombésamen und das daraus dargestellte Strophantin geben mit concentrirter Schwefelsäure fast momentan eine smaragd-

[1] V. Meyer und Jacobson I, 796.

[2] Mittel aus drei Bestimmungen von Dawson (3, 3.02, 3.03 Mol. $C_4H_5O_5NH_4$ auf 100 Mol. H_2O.)

[3] Interpolirt.

[4] Eine vollständige Zusammenstellung derselben nebst ihren Heimathländern giebt Holmes (Pharm. Journ. 23, 868) sowie die Farbreaction ihrer Säuren mit concentrirter Schwefelsäure.

grüne Färbung. Es ist das dasselbe Material, mit dem Fraser[1]) u. A. ihre Untersuchungen anstellten, und auch ich benutzte lediglich aus Kombé-Samen technisch bereitetes, reinetes, krystallisirtes Strophantin gleicher Eigenschaft.

Als sogenannter Hispidus-Samen aber cursiren sehr verschiedene Sorten im Handel, sowohl echter, der sich ebenfalls mit Schwefelsäure grün färbt, fast überwiegend aber falscher — von andern Arten stammender — der eine Rothfärbung giebt, also auch kein wahres Strophantin enthält[2]). Die daraus bereiteten »Strophantine« sind daher sehr verschiedenwerthig als Medicamente, sicher aber auch chemisch verschieden, wenn auch wohl nahe verwandt. Das von Arnaud[3]) bearbeitete Strophantin z. B., für welches er die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ ermittelte, halte ich — trotz vielfacher Aehnlichkeit — für verschieden von dem von Fraser und von mir benutzten. — Ganz neuerdings kündigt nun Thoms[4]) die Absicht an, Strophantin — speciell solches aus »hispidus« — chemisch zu untersuchen. Selbst wenn es auch möglich ist, dass sein und mein Material verschiedene chemische Individuen darstellen, so liegt die Wahrscheinlichkeit doch sehr nahe, dass die Spaltungsproducte beider — auf die es zur Ergründung der Constitution in erster Linie ankommt — sämmtlich oder theilweise die gleichen sind. Ich sehe mich deshalb dazu gedrängt, die bisherigen Resultate meiner fast zweijährigen Untersuchungen über Strophantin aus Kombésamen wenigstens in dem Umfange darzulegen, als nöthig ist, um die Wege zur endgültigen Erforschung der Constitution anzudeuten und mir die ungestörte Weiterarbeit auf diesem schwierigen Gebiete zu erbitten. Weit lieber wäre es mir gewesen, erst später mit einer abgerundeten Arbeit an die Oeffentlichkeit treten zu können.

Strophantin.

Von technischer Seite wurde mir das Strophantin theils als feines Krystallmehl theils als spröde, direct durch Eindampfen wässriger Lösungen erzielte Masse geliefert. Es besass die von Fraser (loc.

---

[1]) Pharm. Journ. Trans. 16, 109, 18, 6, 69, 20, 328 Str. Kombé wurde damals nur als Varietät von Str. hispidus angesehen.

[2]) Holmes (ibid. 23, 927) macht ausdrücklich auf das verschiedene Verhalten brauner Samensorten gegen Schwefelsäure aufmerksam, ebenso Hartwich (Arch. Pharm. 1893, 231.)

[3]) Comptes rendus 107, 181, 1162.

[4]) Diese Berichte 31, 271. Nach persönlicher Verständigung mit Hrn. Prof. Thoms ist vorläufig eine Abgrenzung unserer Arbeitsgebiete in der Weise erfolgt, dass bei sich herausstellender Identität der Spaltproducte beider Strophantine — speciell des Strophantidins — dessen Abbau mir bis zum Abschluss meiner Versuche überlassen bleibt.

cit.) angegebenen Eigenschaften, war absolut stickstofffrei und reducirte Fehling'sche Lösung selbst nicht in der Wärme. Die 1-procentige wässrige Lösung einer Probe war optisch inactiv (Unterschied von Arnaud's Strophantin). Strophantin absorbirt Luftfeuchtigkeit (sintert bei 100°) und vermag mehrere Hydrate zu bilden[1]). Es giebt das Wasser grösstentheils leicht über Schwefelsäure oder bei gelinder Wärme, den letzten Rest aber schwierig, wenn man beginnende Zersetzung vermeiden will, ab. Schwefelsäuretrocknes Strophantin schmilzt bei 170° unter Zersetzung und ist hygroskopisch, ohne zu zerfliessen. Alle erwähnten Umstände erschweren die Analyse sehr. Die von Fraser angegebenen Formeln $C_{16}H_{26}O_8$[2]) später $C_{20}H_{34}O_{10}$[3]) beruhen auf ausgesuchten Analysen verschiedener Perioden.

$C_{16}H_{26}O_8$. Ber. C 55.49, H 7.51.
Gef. » 55.45, 55.41, 55.45, » 7.55, 7.58, 7.56.

$C_{20}H_{34}O_{10}$. Ber. C 55.29, H 7.83.
Gef. » 55.97, » 7.75.

Diese Resultate differiren nicht sehr von den Werthen der Formel $(C_9H_3O)_x$. In der That glaube ich — unter allem Vorbehalt — für das über Schwefelsäure oder bei 105° (höchstens 110°) getrocknete Strophantin die Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ annehmen zu sollen, während das durch Verweilen über ausgeglühtem Sand von Luftfeuchtigkeit befreite, noch 1 Molekül Wasser enthielt.

$C_{32}H_{48}O_{16}$. Ber. C 55.81, H 6.97.
Gef. » 55.98, 55.34, 56.16, 56.07, » 6.97, 7.27, 7.58, 7.71.

($C_{32}H_{48}O_{16} + H_2O$.)
Ber. C 54.39, H 7.08.
Gef. » 54.10, 54.25, 54.30, 54.29, 54.71, » 7.60, 7.49, 7,34, 7.70.

Die Grössenordnung der gewählten Formel $(C_9H_3O)_{16}$ wird auch durch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (in Wasser) gestützt: Ber. 688, gef. im Mittel 678 und 680[4]). Ganz sicher wird sich die Formel erst ermitteln lassen, wenn sämmtliche hydrolytischen Spaltproducte dieses »Glucosids« genau untersucht sind.

Bisher galt es als ausgemacht, dass Strophantin bei der Hydrolyse in Strophantidin und Glucose zerfällt. Das Strophantidin scheidet sich beim Erwärmen des Strophantins mit Säuren in Nädelchen ab und krystallisirt aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol in prächtigen, glänzenden, monosymmetrischen Krystallen, deren krystallographische

[1]) Dasselbe hat Arnaud bei Ouiabaïn beobachtet (Comptes rendus 1898, 24. Januar).

[2]) Monography Edinburgh 1887 und Pharm. Journ. Trans. 20, 328.

[3]) Pharm. Journ. Trans. 18, 69 (1888.)

[4]) Mit steigender Concentration tritt ziemlich erhebliche Molekularassociation ein.

Untersuchung Hr. Prof. Grubenmann freundlichst übernommen hat. Bisher war dies Strophantidin nie analysirt noch sonstwie untersucht worden, sodass für den Zerfall des Strophantins keine Gleichung aufgestellt werden konnte. Ich komme nachher auf das Strophantidin zurück. — Das Filtrat des ausgeschiedenen Strophantidins nun sollte, da es Fehling'sche Lösung reducirte und gährfähig war, nach Fraser, Hardy und Gallois, Elborne u. A., einfach Glucose enthalten, deren Gehalt man durch Titration mit Fehlinglösung ermittelte. Die Beobachtungen waren richtig, der Schluss aber falsch. *d*-Glucose ist — wenn überhaupt — nur in sehr geringer Menge in der Lösung enthalten. Befreit man die Lösung mittels Silberoxyd von der zur Spaltung benutzten Salzsäure, so bleibt beim Eindampfen ein Syrup, der durch geeignete Behandlung fest und pulverisirbar wird. Zieht man nun dies Gemenge der

wasserlöslichen Spaltproducte

mit Methylalkohol aus, so bleibt eine weisse mikrokrystallinische Substanz vom Schmp. 207° ungelöst, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O_{10}$ hat[1]).

Ber. C 45.85. Gef. C 45.06, 45.85. 45.27, 45.75. 45.25, 46.04.
Ber. H 7.06. Gef. H 6.15, 6.97, 7.19, 6.93, 7.02, 6.76.

Das Molekulargewicht beträgt 352 (ber. 340). Der Körper ist in Wasser spielend löslich, ebenso ziemlich in heissem Aethylalkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Methylalkohol, fast unlöslich in Aether, Ligroïn etc. Er reducirt Fehling'sche Lösung nur nach längerem Kochen, vereint sich nicht mit Phenylhydrazin, gährt nicht direct mit Hefe und besitzt schwache Rechtsdrehung; $[\alpha]_D = +8^0 24'$ (in 5.76-procentiger Lösung). Oxydation mit Salpetersäure erzeugt reichlich Oxalsäure, aber weder Zuckersäure noch Schleimsäure; es sind also weder Glucose- noch Galactose-Reste vorhanden. Bei der Destillation mit Salzsäure oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120° werden weder Furfurol noch flüchtige reducirende Substanzen (Formaldehyd) gebildet, der Destillationsrückstand reducirt nun aber, nach Versetzen mit Alkali, leicht Fehling'sche Lösung. Benzoësäure war nicht als Spaltproduct entstanden.

Durch Benzoyliren nach Schotten-Baumann entsteht ein Gemisch von Benzoylderivaten, aus welchem ein Dibenzoat vom Schmp. 136° und eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_8$ (vielleicht Tribenzoat — $3H_2O$) vom Schmp. 68° isolirt werden konnten.

Nach alledem ist $C_{13}H_{24}O_{10}$ zu reducirendem Zucker spaltbar, ist aber weder eine Benzoylhexose (oder -hexit) noch etwa eine Verbindung $CH_2(C_6H_{11}O_5)_2$ aus zwei rhamnoseartigen Resten, die durch

[1]) Analysen von verschiedenen Darstellungen.

einen Formaldehydrest zusammengehalten wären (nach Art der Tollens'schen Methylenzucker) — zwei Auffassungen, zu welchen die Bruttoformel hinlenken könnte. Es bleibt nur übrig, an einen methylirten (homologen) Zucker zu denken, der aber weniger Sauerstoff, als einer Saccharose zukommt, enthält[1]). Weiteres Studium muss erst Licht über den Bau dieses Kohlenhydrates bringen.

Der methylalkoholische Auszug, der von dieser Verbindung $C_{13}H_{24}O_{10}$ abgetrennt wurde, hinterlässt einen stark reducirenden, sehr schwer erstarrenden Syrup. Eine Parthie (17 g) wurde — wie E. Fischer Rohacrose aus Acroleïnbromid in Acrosazon übergeführt hat — auf Osazon verarbeitet. Es entstanden aber kaum 2 cg eines gelben schwerlöslichen Osazons, Schmp. 209—210°, sodass Dextrose — wenn überhaupt — nur in minimaler Menge vorhanden sein konnte. Späterhin gelang es, den Syrup durch häufiges Lösen in absolutem Alkohol und Einfiltriren in viel Aether schliesslich in weissen Flocken zu fällen, die abfiltrirt ein fast farbloses Pulver vom Schmp. 95° darstellen. Dieser Zucker — vielleicht noch ein Gemisch — löst sich spielend in Wasser, reducirt Fehling'sche Lösung sehr leicht, wobei starker Formaldehydgeruch auftritt, und liefert kein schwerlösliches Osazon. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher festgestellt. Vielleicht liegt derselbe Zucker vor, den Arnaud aus Ouiabaïn erhielt und ohne jede nähere Angabe für Rhamnose erklärt. — Jedenfalls ist der Körper total verschieden von der vorerwähnten Verbindung $C_{13}H_{24}O_{10}$.

Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Strophantins ist das von Fraser bereits entdeckte

Strophantidin.

Es ist ein schön krystallisirender, in Wasser, Aether, Ligroïn unlöslicher, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslicher, neutraler Körper. Er schmilzt bei 169—170°, zersetzt sich bei 176° unter Aufschäumen, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann erst bei 232°. Die Analyse stösst auf ähnliche Schwierigkeiten wie die des Strophantins, da das Krystallwasser schwer ganz zu vertreiben ist, ohne dass Zersetzung herbeigeführt wird. Das getrocknete Strophantidin absorbirt rasch wieder Luftfeuchtigkeit. Es hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{38}O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und giebt beim Trocknen leicht 1 Mol. Wasser ab.

[1]) In den letzten Jahren sind vielfach derartige Kohlehydrate mit weniger Sauerstoff aus Glycosiden isolirt worden, z. B. Antiarose, $C_6H_{12}O_5$, aus Antiarin, Digitoxose, $C_9H_{18}O_6$, aus Digitoxin, und ganz neuerdings will Arnaud Rhamnose aus Ouiabaïn erhalten haben (?).

$C_{30}H_{38}O_7 + 1^1/_2 H_2O$.	Ber.	C 63.80,		H 8.38.	
über Sand getrocknet:	Gef.	» 63.19,	63.69,	» 8.19,	8.28.
über H_2SO_4 getrocknet:	»	» 64.01,	64.27,	» 7.95,	8.13.
$C_{30}H_{38}O_7 + 1^1/_2 H_2O$.	Ber.	C 66.24,		H 8.28.	
	Gef.	» 65.89,	66.39,	» 7.86,	8.07.
		66.54,	66.95,	8.02,	8.09.

Molekulargewicht (Alkohol) 475.9. ber. 462.

Strophantidin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blass ziegelrother Färbung, die lange Zeit bestehen bleibt. Beim Verdünnen fällt es weiss wieder aus. Es bildet kein in Alkohol schwerlösliches Pikrat, ist ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung, entfärbt Brom nur sehr langsam, ebenso Soda-Permanganat, dagegen alkalisches Permanganat sofort unter Grünfärbung (s. u.). So schön Strophantidin selbst krystallisirt, so wenig gleichgeartete Verbindungen finden sich unter seinen Derivaten, die vielmehr meist amorph sind, sehr hoch schmelzen, wodurch das Kriterium ihrer Reinheit sehr erschwert wird. Energische Reactionen — angestellt, um den Kerntypus des Moleküls zu ergründen — führen entweder zu totalem Zerfall (Zinkstaubdestillation) oder wie beim Kochen mit concentrirtem Jodwasserstoff, zu einem braunen amorphen (jodfreien) Product, das weit über 300° schmilzt. Mit Sicherheit lässt sich aussprechen, dass Strophantidin ein Benzolderivat ist, denn bei der Oxydation mit Chromsäure wurde Benzoësäure scharf nachgewiesen, während alkalisches Permanganat nur Oxalsäure und Essigsäure, neben einer geringen Menge einer amorphen Säure, liefert.

Die Natur der sieben Sauerstoffatome im Molekül ist schwer bestimmbar. Strophantidin enthält keine Methoxylgruppen, vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin (Fraser), lässt sich zwar acyliren, doch wurden die Producte ihrer wenig einladenden Eigenschaften wegen noch nicht näher untersucht.

Weit mehr versprechend ist das Verhalten des Strophantidins gegen Alkali, wodurch es sich als Ester erweist. Es löst sich in kochender Lauge rasch mit braungelber Farbe auf und beim Ansäuern fällt ein dicker, gelber, gallertartiger Niederschlag, ein Gemisch zweier Producte von verschiedener Löslichkeit in Methylalkohol, aus. Das Hauptproduct ist eine hellgelbe mikrokrystallinische Verbindung ($C_{24}H_{30}O_5 + 1^1/_2 H_2O$), die bei 294° unter Zersetzung schmilzt. Nach Entwässerung färbt sie sich bei 286—290° nur dunkel und zersetzt sich erst bei 350—360°, ohne zu schmelzen.

$C_{24}H_{30}O_5$.	Ber.	C 72.36,		H 7.53.	
	Gef.	» 71.99,	72.40,	» 7.22,	8.12.

$1^1/_2$ Mol. Wasser ber. 6.32. Gef. 6.12.

Frisch gefällt ist die gelbe Verbindung in Soda löslich, büsst diese Fähigkeit aber bald beim Stehen oder Trocknen ein und kann

dann nur durch Erwärmen mit Alkali (gelb) gelöst werden. Sie ist also nicht die Säure selbst, deren Ester Strophantidin ist, sondern ein Anhydrid, Lacton oder dergl. derselben. — Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Methylalkohol, unlöslich in Ligroïn und in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe. Durch Verestern mit 3-procentiger alkoholischer Salzsäure verwandelt er sich nicht in Strophantidin zurück, sondern in einen neuen, weissen, hochschmelzenden, amorphen Körper, dessen Untersuchung noch aussteht. Da sich die gelbe Verbindung um eine Differenz von $C_2H_6O_2$ von Strophantidin unterscheidet, so könnte ihre Bildung nach einer der folgenden Gleichungen erfolgen:

$$C_{26}H_{38}O_7 + 2H_2O = 2CH_3.OH + C_{24}H_{30}O_5 + 2H_2O,$$
$$C_{26}H_{38}O_7 + H_2O = C_2H_5.OH + C_{24}H_{30}O_5 + 2H_2O,$$
$$C_{26}H_{38}O_7 = C_2H_5.OH + C_{24}H_{30}O_5 + H_2O,$$

wovon die zweite durch obigen Veresterungsversuch ausgeschlossen wird.

Oxydation mit alkalischem Permanganat (Verbrauch entsprechend ca. 12 Atomen Sauerstoff pro Mol.) verwandelt die Verbindung in eine amorphe, in Soda, Alkohol und Chloroform lösliche, in kaltem Aceton, Aether, Ligroïn und in Wasser fast unlösliche Säure. Sie schmilzt erst über 300°. Ihre Formel ist noch festzustellen. Oxalsäure und mit Dampf flüchtige Säuren entstanden nicht nebenbei.

Das zweite, dem gelben $C_{24}H_{30}O_5$ beigemengte Verseifungsproduct des Strophantidins ist, wie gesagt, durch grössere Löslichkeit in Methylalkohol trennbar. Eine weitere Parthie erhält man, indem man das farblose klare Filtrat der gelben Fällung stehen lässt oder besser kocht. Es trübt sich milchig und scheidet weisse, sich absetzende Nädelchen aus[1]), die aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Sie schmelzen dann bei 198.5°, sind unlöslich in Soda, löslich in Alkali; Alkohol und Aceton nehmen es leicht, Aether und Ligroïn schwer auf. Von Strophantidin unterscheidet sich die Verbindung, ausser durch den hohen Schmelzpunkt, auch durch das sehr charakteristische Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegenüber concentrirter Salpetersäure. Erstere löst es zunächst mit gleicher Farbe (ziegelroth) wie das Strophantidin, bald aber umgiebt sich die Lösung am Rande mit einem grünen Ring, und auf nachherigen Wasserzusatz werden blaugrüne Flocken gefällt (Strophantidin fällt unverändert weiss aus). Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure löst sich

[1]) Ich möchte darauf hinweisen, dass Kiliani's Digitsäure (diese Berichte 24, 345) ähnliches Verhalten, nicht nur in dieser Hinsicht, zeigt, und ich halte es gar nicht für unmöglich, dass sich nahe Relationen zwischen den Verseifungsproducten des Strophantidins und der Oxydigitogensäure $C_{14}H_{22}O_4$ und Digitsäure $C_{10}H_{16}O_4$ aus Digitogenin herausstellen werden.

die neue Substanz unter Gasentwickelung auf, und die Lösung bleibt bei Wasserzusatz klar, während beim Strophantidin unter gleichen Umständen wieder ein flockiger Niederschlag einer stickstoffhaltigen, sodalöslichen Säure entsteht, die erst weit über 200° schmilzt.

Die Analyse der weissen Verbindung führt zur Bruttoformel $(C_7H_{10}O_2)_x$.

Ber. C 66.66, H 7.93.
Gef. » 66.11, 66.75, » 8.06, 7.92.

Das Molekulargewicht ist noch nicht sicher bestimmt, und ich enthalte mich hier jeder Muthmaassung über ihre Constitution. Die Krystallisirbarkeit und der nicht zu hohe Schmelzpunkt der Verbindung deuten indess an, dass ein nicht zu hohes Multiplum von $C_7H_{10}O_2$ zu erwarten steht und auf dem Wege über diese Verbindung der weitere Abbau des Strophantidins sich am ehesten ermöglichen lassen wird, wozu ich mir nochmals Ungestörtheit im Arbeiten von den Fachgenossen freundlichst erbitte.

Schliesslich sei noch kurz der Einwirkungsproducte von Brom auf Strophantidin gedacht, das ohne Verdünnungsmittel sehr heftig reagirt; bei Anwendung von Aether als Lösungsmittel entstehen je nach Menge des Broms zwei, in Chloroform und Aceton, Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn und Wasser unlösliche **Bromide**, von welchen das eine weisse (Schmp. 126°) die Formel $C_{39}H_{51}Br_5O_{10}$ besitzt:

Ber. C 43.37, H 4.72, Br 37.07.
Gef. » 43.23, 43.37, » 5.37, 4.82, » 37.50, 37.33.

Das andere, lebhaft gelb gefärbt, schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei 174° total unter Schäumen. Es hat die Formel $C_{39}H_{33}Br_{11}O_4$.

Ber. C 32.39, H 2.28, Br 60.89.
Gef. » 32.58, 32.59, » 2.46, 2.44, » 60.12, 60.85.

Auch durch Oxydation mittels Brom und Natronlauge entsteht aus Strophantidin eine Verbindung (zweibasische Säure) mit 39 Kohlenstoffatomen. Schmp. 163°, Zersetzungspunkt 170°.

$C_{39}H_{54}Br_2C_{10}$. Ber. C 55.58, H 6.41, Br 19.00.
Gef. » 55.48, 55.42, » 6.71, 6.48, » 19.54.

Betrachtet man Strophantidin $C_{26}H_{38}O_7$ — unter Vorbehalt — als Anhydrid von $C_{13}H_{20}O_4$, so entstehen daraus die 3 Bromverbindungen im Sinne folgender Gleichungen:

$$3\,C_{13}H_{20}O_4 + 5\,Br_2 = 2\,H_2O + 5\,HBr + C_{39}H_{51}Br_5O_{10}.$$
$$3\,C_{13}H_{20}O_4 + 11\,Br_2 = 8\,H_2O + 11\,HBr + C_{39}H_{33}Br_{11}O_4.$$
$$3\,C_{13}H_{20}O_4 + 2\,HBrO = 4\,H_2O + C_{39}H_{54}Br_2O_{10}.$$

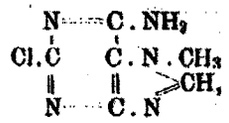
Zürich, Eidgenöss. Polytechnicum.

101. Emil Fischer: Ueber eine scheinbare intramolekulare Umlagerung in der Puringruppe.

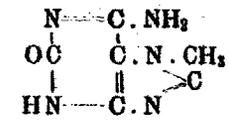
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Januar vom Verfasser.)

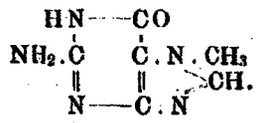
Das kürzlich beschriebene 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin[1],



dessen Structur durch Ueberführung in 7-Methyladenin und 7-Methylhypoxanthin festgestellt wurde, tauscht beim Erwärmen mit verdünntem, wässrigem Alkali das Halogen gegen Hydroxyl aus und liefert ein Methylaminooxypurin, welches bei normalem Verlauf der Reaction folgende Structur haben müsste:



In Wirklichkeit aber ist das Product identisch mit dem 7-Methylguanin:



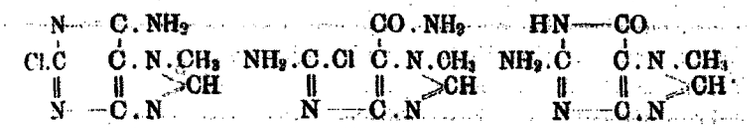
Da diese Beobachtung mit allen übrigen, unter einander gut harmonirenden Schlüssen bezüglich der Structur der Purinkörper in schroffem Widerspruch stand, so kam ich nach langem Zweifeln zu der Ueberzeugung, dass der anscheinend so einfach verlaufende Vorgang eine anormale Reaction sein müsse.

Anfänglich neigte ich zu der Annahme, dass hier eine Wanderung der Amidogruppe stattfinde. Aber die nähere Untersuchung hat eine einfachere Erklärung des Processes gestattet.

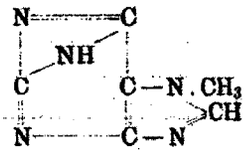
Diejenigen Purinkörper, welche keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, werden von wässrigem Alkali leicht angegriffen. Dabei findet, wie für das Caffeïn und die Tetramethylharnsäure[2]) nachgewiesen ist, unter Wasseraddition eine Aufspaltung des Purinkerns statt. Nimmt man nun an, dass das Gleiche bei dem 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin zwischen dem Stickstoff 1 und dem Kohlenstoff 6

[1]) Diese Berichte 31, 116. [2]) Diese Berichte 30, 3013.

erfolgt, und dann gleich hinterher durch Salzsäureabspaltung wieder Ringbildung stattfindet, so würde sich die Bildung des Methylguanins durch folgendes Schema darstellen lassen:



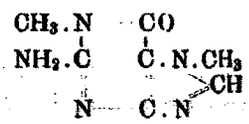
Oder die Abspaltung der Salzsäure geht der Anlagerung von Wasser voraus, sodass als Zwischenproduct die Verbindung



entstehen würde, was im Wesentlichen auf dasselbe herauskommt.

Um diese Auffassung des Vorganges zu prüfen, habe ich das 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin,

ebenfalls durch wässriges Alkali zersetzt und dabei in der That das Dimethylguanin[1]) von der Formel



erhalten. Da eine Wanderung des an Stickstoff gebundenen Methyls unter den Bedingungen des Versuches im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, so beweist dieses Resultat unzweideutig, dass die ursprünglich als Substituent am Purinkern stehende Methylaminogruppe als Ringglied in den Alloxankern eintritt.

Dadurch ist die grösste Schwierigkeit, welcher ich bei den structurchemischen Schlüssen in der Puringruppe während der letzten zwei Jahre begegnet bin, glücklich wieder beseitigt. Immerhin zeigen solche Beobachtungen, wie vorsichtig man die Metamorphosen dieser Klasse von Körpern beurtheilen muss.

[1]) Diese Berichte 30, 2413.

Verwandlung des 7-Methyl-6-amino-2-chlorpurins in 7-Methylguanin.

5 g des Chlorkörpers werden in 400 ccm kochendem Wasser gelöst, mit 20 ccm 33-procentiger Natronlauge vermischt und 2 Stunden auf 100° erhitzt. Eine Probe der Flüssigkeit darf dann beim Abkühlen auf 0° und starkem Reiben keine unveränderte Chlorverbindung mehr abscheiden. Man lässt erkalten, filtrirt von einem geringen, amorphen Niederschlag, welcher sich schon in der Wärme gebildet hat, und übersättigt mit Essigsäure. Dabei fällt das Methylguanin zunächst amorph, verwandelt sich aber beim nachträglichen Erwärmen auf dem Wasserbade in eine krystallinische Masse und wird nach dem Erkalten filtrirt. Die Ausbeute an diesem Product betrug 60—65 pCt. der Theorie. Es wurde in der bekannten[1]) Weise durch Krystallisation des Hydrochlorats gereinigt und gab dann folgende Zahlen:

Ber. C 43.64, H 4.24, N 42.42.
Gef. » 43.70, » 4.39, » 42.29.

Die Eigenschaften der Base stimmten genau überein mit der Beschreibung, welche ich früher von dem 7-Methylguanin gegeben habe; insbesondere lieferte sie bei der Oxydation mit Chlor erhebliche Mengen von Guanidin, welches als Pikrat analysirt wurde:

$CH_5N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. N 29.2. Gef. N 29.2.

Verwandlung des 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurins in 1.7-Dimethylguanin.

Die Wechselwirkung zwischen dem Chlorkörper und Alkali erfolgt hier langsamer, als im vorigen Fall. Andererseits wird das Dimethylguanin, welches kein Metallsalz mehr bilden kann, im Gegensatz zu dem sauren Monomethylguanin bei längerem Erwärmen mit Alkali zerstört. In Folge dessen ist es nöthig, die Operation vor der vollständigen Umwandlung des Chlorkörpers zu unterbrechen. Aber auch dann bleibt die Ausbeute hinter der im vorigen Beispiele erhaltenen weit zurück.

10 g krystallwasserhaltiges 7-Methyl-6-methylamino-2-chlorpurin, $C_7H_8N_5Cl + 2H_2O$, wurden in 800 ccm heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von 30 ccm 33-procentiger Natronlauge $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen schied sich bald der unveränderte Chlorkörper ab; nach mehrstündigem Stehen bei 0° betrug seine Menge 6.15 g. Das Filtrat wurde mit Essigsäure schwach übersättigt und unter vermindertem Druck auf etwa 50 ccm eingedampft. Beim Abkühlen schied sich eine röthlich gefärbte Masse ab, welche

[1]) Diese Berichte 30, 2412.

nach längerem Stehen bei 0° abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Dieselbe enthielt das Dimethylguanin, vermischt mit Kieselsäure, welche aus dem Glase stammte. Sie wurde mit 15 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ausgekocht. Das Filtrat schied beim Abkühlen das Dimethylguanin als krystallinische Masse ab. Seine Menge betrug 0.77 g, was auf die Menge des zersetzten Chlorkörpers berechnet, ungefähr 25 pCt. der Theorie entspricht. Da das Product noch geringe Mengen eines chlorhaltigen Körpers enthielt, so wurde es in 6 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.07 heiss gelöst und das nach dem Erkalten auskrystallisirte Hydrochlorat nach dem Filtriren in warmer, wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt. Die Menge der reinen, getrockneten Base betrug 0.35 g.

$C_7H_9N_5O$. Ber. C 46.92, H 5.02.
Gef. » 46.89, » 5.09.

Die lufttrockne Substanz enthielt wie früher 15.3 pCt. Wasser, welches bei 100° wegging. Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt, das Aussehen, die Löslichkeit und das charakteristische, schwerlösliche Chloroplatinat des 1.7 Dimethylguanins. Auch lieferte sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der früher[1]) beschriebenen Weise oxydirt Methylguanidin, für dessen Pikrat der Schmp. 200° gefunden wurde.

Bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. P. Hunsalz und Dr. F. Lehmann unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

---

102. Emil Fischer und Georg Giebe: Acetalbildung bei orthosubstituirten aromatischen Aldehyden.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. März.)

Nach den bekannten Untersuchungen von Victor Meyer wird die Veresterung aromatischer Säuren durch alkoholische Salzsäure ausserordentlich erschwert, wenn die beiden dem Carboxyl benachbarten Wasserstoffatome durch Alkyle, Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe substituirt sind. Da umgekehrt die Ester solcher diorthosubstituirten Säuren auch besonders schwer verseift werden, so sprach V. Meyer die Vermuthung aus, dass die dem Carboxyl benachbarten Gruppen sowohl den Eintritt der Alkyle als auch den Angriff der

[1]) Diese Berichte 30, 2414. Infolge eines Druckfehlers ist dort die Menge der Salzsäure 10-mal zu gross angegeben.

verseifenden Agentien durch Raumerfüllung verhinderten oder erschwerten.

Die Verwandlung der Aldehyde in Acetale ist nun ein ganz ähnlicher Process wie die Veresterung. Wir haben deshalb diese Reaction von demselben Gesichtspunkt aus mit Hilfe des kürzlich beschriebenen Verfahrens[1]) untersucht, dabei aber andere Verhältnisse gefunden. Der Orthonitrobenzaldehyd wird, wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt ist, leichter als das Bittermandelöl in Acetal übergeführt. Dasselbe ist der Fall, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, bei dem Dichlor-2,5-benzaldehyd und dem daraus entstehenden Nitro-2-Dichlor-3,6-benzaldehyd; denn beide werden durch 1-procentige alkoholische Salzsäure zum allergrössten Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in Acetale übergeführt. Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus. Als weiteres Beispiel haben wir den Trimethyl-2,4,6-benzaldehyd geprüft; derselbe wird allerdings etwas schwerer als das Bittermandelöl acetalisirt, aber der Unterschied ist doch keineswegs gross; denn unter denselben Bedingungen wurden vom Benzaldehyd 52 pCt. und vom Trimethylbenzaldehyd 32 pCt. an Acetal gewonnen, während bei den entsprechenden Säuren eine eclatante Differenz in der Esterbildung besteht.

Die Menge des Acetals konnte nur in der Weise bestimmt werden, dass dasselbe von unverändertem Aldehyd mit Hydroxylamin getrennt und dann durch Krystallisation oder Destillation gereinigt wurde. Da Verluste hierbei unvermeidlich sind, so können die Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Wir haben aus dem Grunde auch darauf verzichtet, den zeitlichen Verlauf der Reaction eingehend zu studiren. Trotzdem genügen die Resultate zum Beweise, dass die Substituirung in der Orthostellung keine wesentliche Reactionsverzögerung bei der Acetalbildung veranlasst.

Dichlor-2,5-benzdimethylacetal. $C_6H_3Cl_2 . CH(OCH_3)_2$.

10 g Dichlor-2,5-benzaldehyd, von welchem uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen eine grössere Menge zur Verfügung gestellt hat, wurde in 40 g trocknem Methylalkohol, welcher 1 pCt. Chlorwasserstoff enthielt, gelöst und die Flüssigkeit 22 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Auf Zusatz von Wasser fiel das Acetal als ganz schwach gelbes Oel aus. Dasselbe wurde zur Entfernung von unverändertem Aldehyd mit Hydroxylamin in der

[1]) Diese Berichte 30, 3053.

früher beschriebenen Weise[1]) behandelt und dann destillirt. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug 83 pCt. der Theorie.

0.3188 g Sbst.: 0.5689 g CO_2, 0.1332 g H_2O.

$C_9H_{10}O_4Cl_2$. Ber. C 48.87, H 4.52.
Gef. » 48.67, » 4.64.

Die Substanz siedet constant bei 257—258° (Quecksilberfaden im Dampf) unter 750 mm Druck. Auf 0° abgekühlt erstarrt sie vollständig und schmilzt dann bei 15°. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1.274 bei 18°.

Nitro-2-Dichlor-3,6-benzdimethylacetal, $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH(OCH_3)_2$.

Der für die folgenden Versuche verwandte Nitrodichlorbenzaldehyd war nach der Angabe von Gnehm[2]) aus dem Dichlor-2,5-benzaldehyd mit Salpeter-Schwefelsäure bereitet. Die Stellung der Nitrogruppe ist bekanntlich durch Ueberführung in Tetrachlorindigo ermittelt. Zur Umwandlung in Acetal wurden 15 g des Aldehyds in 75 g 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure in gelinder Wärme gelöst und die Lösung dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das Acetal zuerst als Oel, welches ausgeäthert wurde. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb wieder ein Oel, das aber in der Kälte sofort erstarrte. Um kleine Mengen des unveränderten Aldehyds zu entfernen, wurde das feingepulverte Product eine halbe Stunde mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung geschüttelt, dann überschüssiges Alkali hinzugegeben, der Rückstand filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Seine Menge betrug 12.5 g oder 70 pCt der Theorie. Zur Analyse wurde das Product aus warmem Petroläther auskrystallisirt.

0.2296 g Sbst.: 0.3403 g CO_2, 0.0755 g H_2O.
0.2016 g Sbst.: 0.2161 g AgCl (nach Carius).

$C_9H_9NCl_2O_4$. Ber. C 40.60, H 3.38, Cl 26.69.
Gef. » 40.42, » 3.65, » 26.49.

Das Acetal krystallisirt aus Petroläther in Nadeln und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 62—63°. Unter gewöhnlichem Druck ist es nicht unzersetzt destillirbar.

Nitro-2-dichlor-3.6-benzdiäthylacetal, $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH(OC_2H_5)_2$.

Dasselbe entsteht ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von 1-procentiger äthylalkoholischer Salzsäure auf den Aldehyd; da letzterer aber in kaltem Aethylalkohol recht schwer lös-

[1]) Diese Berichte 30, 3057.
[2]) Diese Berichte 17, 753 und Liebigs Ann. Chem. 296, 74.

lich ist, so mussten auf 15 g Aldehyd 400 g der alkoholischen Salzsäure angewandt werden. Als nach 24-stündigem Stehen die Flüssigkeit mit Wasser vermischt wurde, fiel das Acetal sofort krystallinisch aus. Das Product enthielt keinen Aldehyd mehr, und die Ausbeute war fast quantitativ.

Obschon das Resultat wegen der grösseren Menge des angewandten Alkohols nicht direct mit demjenigen des vorhergehenden Versuches verglichen werden kann, so zeigt es doch, dass das höhere Molekulargewicht der Alkylgruppen auch keinen wesentlichen hindernden Einfluss auf die Acetalbildung ausübt. Die Verbindung wurde aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2463 g Sbst.: 0.4052 g CO_2, 0.1030 g H_2O.

$C_{11}H_{13}Cl_2NO_4$. Ber. C 44.90, H 4.42.
Gef. » 44.87, » 4.65.

Das Acetal bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 98 — 99°.

Acetalisirung des Benzaldehyds bei gewöhnlicher Temperatur.

Nach neueren, zum Vergleich angestellten Versuchen wird auch das Bittermandelöl schon bei Zimmertemperatur in erheblicher Menge acetalisirt; denn aus einer Mischung von 8 g Aldehyd und 40 g einprocentiger alkoholischer Salzsäure, welche 30 Stunden ohne Erwärmung aufbewahrt war, konnten 2.7 g Benzdiäthylacetal, d. i. 34 pCt. des Aldehyds, gewonnen werden.

Trimethyl-2.4.6-benzdimethylacetal, $C_6H_2(CH_3)_3.CH(OCH_3)_2$.

Der Trimethyl-2.4.6-benzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Feith[1]) aus der Methylglyoxylsäure dargestellt, wobei die Ausbeute aber nur 27 pCt. der angewandten Säure betrug. Zur Umwandlung in Acetal wurde der Aldehyd mit der 5-fachen Menge 1-procentiger methylalkoholischer Salzsäure 48 Stunden auf 100° erhitzt.

Das gebildete Acetal wurde vom unveränderten Aldehyd in der früher beschriebenen Weise mit Hydroxylamin getrennt. 8 g Aldehyd gaben 3.4 g rohes und 2.6 g reines, constant siedendes Acetal als farbloses Oel, während 5.3 g Oxim resultirten. Die Ausbeute an reinem Acetal betrug mithin nur 32 pCt. des angewandten Aldehyds.

Das Trimethylbenzdimethylacetal siedet bei 242 — 243° (corr.) unter 741 mm Druck. Es erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether krystallinisch.

0.1782 g Sbst.: 0.4841 g CO_2, 0.1509 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.28.
Gef. » 74.08, » 9.41.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3544.

Durch mehrstündiges Kochen mit der 20-fachen Menge 2.5-procentiger wässriger Salzsäure wird das Acetal in Aldehyd zurückverwandelt, welcher noch zum sicheren Nachweis durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung in 2.4.6-Trimethylbenzoësäure übergeführt wurde.

Zum Vergleich wurde das

Benzdimethylacetal, $C_6H_5.CH(OCH_3)_2$,

genau unter den gleichen Bedingungen dargestellt. Die Ausbeute an reinem Product betrug 53 pCt. des angewandten Aldehyds.

0.2567 g Sbst.: 0.6658 g CO_2, 0.1841 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$. Ber. C 71.05, H 7.89.
Gef. » 70.74, » 7.97.

Das Acetal siedet constant bei 198—199° (Quecksilberfaden im Dampf) unter einem Druck von 762 mm. Wicke[1]), welcher das Product zuerst aus Benzalchlorid darstellte, aber nicht analysirte, fand den Siedepunkt bei 208°. Der Grund dieser Differenz ist uns nicht bekannt.

In der ersten Mittheilung wurde beiläufig erwähnt, dass der Zimmtaldehyd keine Neigung zur Acetalbildung zeige. Das ist ein Irrthum, welcher durch die Unbeständigkeit der Verbindung gegen salzsaures Hydroxylamin veranlasst wurde. In Wirklichkeit wird auch dieser Aldehyd schon bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Salzsäure acetalisirt, worüber demnächst ausführlich berichtet werden soll.

---

103. C. Harries und L. Jablonsky: Ueber β-Nitrosoketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März.)

Vor Kurzem[2]) haben wir mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das Diacetonhydroxylamin, prächtige Nadeln Schmp. 52°, Sdp. 94—95° bei 9—10 mm Druck, entsteht. Dieses Diacetonhydroxylamin giebt bei der Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung einen Nitrosokörper, das β-Nitrosoisopropylaceton:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3 + HgO = (CH_3)_2C.CH_2.CO.CH_3 \\ \quad\quad HN.OH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NO \quad + H_2O + Hg,\end{array}$$

lange Prismen, die bei 75—76° unter tiefblauer Färbung schmelzen. Aus der Bildung dieser Nitrosoverbindung geht mit Sicherheit die

[1]) Ann. d. Chem. 102, 363. [2]) Diese Berichte 30, 2730.

Constitution des Diacetonhydroxylamins hervor, da nach O. Piloty und O. Ruff (diese Ber. 31, 221) nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu Nitrosokörpern oxydirt werden können. Auch das Triacetondihydroxylamin[1]) wird bei gleicher Behandlung oxydirt. Wir erhielten das Dinitrosodiisopropylaceton

$$(CH_3)_2 : \underset{HN.OH}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{OH.NH}{C} : (CH_3)_2 + 2HgO$$

$$= (CH_3)_2 \underset{NO}{C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{NO}{C}(CH_3)_2 + 2H_2O + 2Hg$$

vom Schmp. 132—133°. Eine ausführliche Abhandlung über das Diacetonhydroxylamin und die verschiedenen Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Mesityloxyd und andere ungesättigte Ketone wird binnen Kurzem erscheinen.

---

104. C. Harries und T. Haga: Ueber die beiden inactiven 2.4-Diaminopentane.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 17. März.)

Der Eine[2]) von uns hat gezeigt, dass bei der Reduction des Vinyldiacetonaminoxims, je nachdem man in der Wärme mit alkalischen oder in der Kälte mit sauren Mitteln arbeitet, zwei verschiedene, untereinander stereoisomere Aminopiperidine entstehen. Bei dem Bestreben, diese Reaction zu verallgemeinern, haben wir auch das Acetylacetondioxim nach der gleichen Methode untersucht.

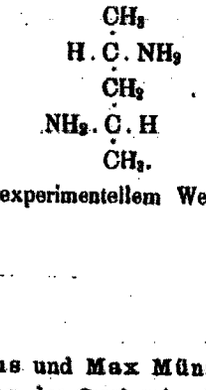
Als Hauptproduct der Reduction des Acetylacetondioxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze erhält man ein 2.4-Diaminopentan, welches, über Baryumoxyd getrocknet, unter 11—12 mm Druck bei 41—42° als wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet. Das Chlorhydrat besitzt die Zusammensetzung $C_5H_{14}N_2 . 2HCl$ und krystallisirt in langen Prismen; Bromhydrat, Platinat und Chloroaurat sind ebenfalls wohl charakterisirt. Der Diacetylkörper erstarrt in grossen dicken Prismen vom Schmp. 163° und ist fast unlöslich in Aether. Der Dibenzoylkörper $C_5H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$ krystallisirt in schönen Blättchen vom Schmp. 189°.

Bei der Reduction des Diacetylacetondioxims in der Kälte mit Natriumamalgam und 80-procentiger Essigsäure entsteht ein Gemisch von dem eben beschriebenen mit einem anderen 2.4-Diaminopentan. Die Trennung haben wir vermittelst der Diacetylverbindungen bewirkt,

---

[1]) Diese Berichte 30, 2732 [2]) Ann. d. Chem. 204, 336.

von denen die bereits beschriebene gut krystallisirt, die neue bisher aber nur als Syrup erhalten werden konnte. Letzterer wird durch Erhitzen im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wieder in die Base und Essigsäure zerlegt. Beim Eindampfen der Lösung verbleibt ein zerfliessliches Chlorhydrat, das, nach der Baumann-Schotten'schen Methode benzoylirt, einen Dibenzoylkörper $C_5H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$ liefert, welcher in feinen langen Nadeln krystallisirt und ebenfalls bei 189—190° schmilzt. Reibt man aber gleiche Portionen des ersteren und letzteren Dibenzoylkörpers zusammen, so sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich, bis auf 158°, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass hier verschiedene Substanzen vorliegen. Die freie Base, über Baryumoxyd getrocknet, siedet unter einem Druck von 9—10 mm bei 29—30° als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. In den beiden folgenden Formeln wird die sterische Verschiedenheit der beiden Diamine ausgedrückt:



Wir sind im Begriff, auf experimentellem Wege dieselben zu prüfen.

---

105. Wilhelm Wislicenus und Max Münsesheimer: Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner Abkömmlinge (IV. Mittheilung)[1]) und über den Benzyloxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März.)

Die Spaltung des Oxalessigesters und seiner Homologen in Kohlenoxyd und die entsprechenden Malonsäureester kann sowohl zu synthetischen, als auch zu analytischen Zwecken ausgebeutet werden. Als Beispiel für die Verwendbarkeit in ersterer Richtung kann die Darstellung des Phenylmalonsäureesters angeführt werden. Andererseits kann der glatte Verlauf der Spaltung als ein Kennzeichen dafür dienen, dass ein Abkömmling des Oxalessigesters vorliegt. Dadurch konnte z. B. die Existenz des Oxaladipinsäureesters[2])

[1]) Frühere Mittheilungen diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.
[2]) Ann. d. Chem. 297, 111.

bewiesen werden. In einer demnächst folgenden Mittheilung wird als weiteres Beispiel gezeigt werden, wie die Kohlenoxydspaltung für die Beurtheilung der Constitution des Oxallävulinsäureesters herangezogen werden kann. Da diese Reaction somit einige Bedeutung besitzt, so erschien es wünschenswerth, ihren Verlauf noch an einigen weiteren Substanzen zu verfolgen. Als solche wurden der Aethoxyloxalessigester[1]) und der zu diesem Zwecke neu dargestellte Oxalhydrozimmtsäureester (Benzyloxalessigester) gewählt.

I. Kohlenoxydspaltung des Aethoxyloxalessigesters.

Aethoxylmalonsäureester.

Wenn man den Aethoxyloxalessigester im Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, so tritt bei 180° Gasentwickelung ein, die gegen 200° lebhafter wird. Bei weiterem Steigern der Temperatur destillirt ein farbloses Oel über. Im Destillationsgefäss bleibt nur ein ganz geringer Rückstand. Das Gas wurde in der früher beschriebenen Weise über Kalilauge aufgefangen und erwies sich als reines Kohlenoxyd. Seine Menge war nahezu die theoretische (12.1 statt 12.3 pCt.), sodass auf einen glatten Verlauf folgender Spaltung geschlossen werden kann:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,COOC_2H_4 \\ CH(OC_2H_5) \\ COOC_2H_5 \end{array} = CO + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CH\,.\,OC_2H_5. \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Das Destillat gab keine Eisenchloridreaction mehr, enthielt also nur noch den Aethoxylmalonsäureester, der nach mehrfachem Fractioniren bei 228° siedete.

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C 52.94, H 7.84.
Gef. » 52.75, » 7.96.

Aethoxylmalonsaures Natrium.

Die Verseifung des Esters wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Natronhydratlösung durchgeführt und ergab nach kurzem Kochen das Natriumsalz als gallertigen weissen Niederschlag. In Wasser ist es spielend leicht löslich und kann durch Alkohol wieder ausgefällt werden.

$C_5H_6O_5Na_2$. Ber. Na 23.95.
Gef. » 24.06, 24.10.

Aethoxylmalonsäure, $COOH\,.\,CH(OC_2H_5)\,.\,COOH$.

Das Natriumsalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit Aether erschöpft.

[1]) Diese Berichte 24, 132.

Die Aetherlösung hinterliess die Säure als reine krystallinische Masse. Durch Umkystallisiren aus niedrig-siedendem Petroläther (Siedep. 35 — 50°), dem etwas Aether zugesetzt war, wurde sie in farblosen, glänzenden, prismatischen Kryställchen erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroïn und schmilzt bei 123—125°. Bei ungefähr 135° zersetzt sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure.

$C_5H_8O_6$. Ber. C 40.54, H 5.40.
Gef. » 40.36, » 5.40.

Das Silbersalz, durch Fällen der Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, ist ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzte.

Das Baryumsalz ist ein weisser pulvriger Niederschlag von der Zusammensetzung:

$C_5H_6O_5Ba$. Ber. Ba 48.41. Gef. Ba 48.49.

Ein ähnlicher Niederschlag ist das Calciumsalz, während das Kupfersalz durch Kupfersulfatlösung nicht gefällt wurde.

Verhalten des Aethoxylmalonsäureesters gegen Phenylhydrazin.

Phenylhydrazinomalonsäuredihydrazid.

$$\begin{array}{l} CO\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5 \\ CH\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5. \\ CO\,.\,N_2H_2\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aethoxylmalonsäureester für sich oder in alkoholischer Lösung werden eigenthümlicher Weise alle drei Aethoxylgruppen ersetzt, sodass immer das Diphenylhydrazid der Phenylhydrazidomalonsäure entsteht. Die Reaction erfolgt beim Erwärmen des Esters mit etwas weniger, als der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbad. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit fast vollständig. Das Hydrazid ist in Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 256—257° schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensiv roth gefärbt.

$C_{21}H_{22}O_2N_6$. Ber. C 64.33, H 5.27, N 21.51.
Gef. » 64.62, » 5.64, » 21.55, 21.57.

Aethoxylmalonsäureester und Anilin.

Wenn man den Ester mit der etwa 3 Mol. entsprechenden Menge Anilin auf dem Wasserbade erhitzt, so entweicht Alkohol und aus der erstarrten Schmelze kann man zwei Verbindungen isoliren.

Das Dianilid der Aethoxymalonsäure:

$$\begin{array}{c} CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH(OC_2H_5) \\ | \\ CO.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Das Dianilid der Aethoxylmalonsäure löst sich in heissem Alkohol und kann aus diesem umkrystallisirt werden. Es schmilzt bei 170—171° und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine rothviolette Färbung.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 68.46, H 6.04, N 9.40.
Gef. » 68.82, » 6.04, » 9.45.

Die zweite Verbindung ist nahezu unlöslich in heissem Alkohol, krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 246—247°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zeigt sie gleichfalls Rothviolettfärbung. Nach der Analyse (gefunden für N 12.51 pCt. statt 12.17 pCt. für $C_{21}H_{19}O_2N_3$) müsste sie das Dianilid der Anilinomalonsäure sein. Dieser Körper ist aber bereits von Conrad und Bischoff[1]) aus Chlormalonsäureester dargestellt worden, und die Genannten geben den Schmelzpunkt zu 162° an. Wie diese Verschiedenheit zu erklären ist, bedürfte einer weiteren Untersuchung.

Aethoxylmalonsäureester und Jodmethyl,
(Aethoxylmethylmalonsäureester)

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} > C < \begin{array}{l} CH_3 \\ OC_2H_5 \end{array}.$$

Zur Feststellung der Thatsache, dass der Aethoxylmalonsäureester der gewöhnlichen Malonsäureester-Synthesen fähig sei, wurde er mit der berechneten Menge Natrium in Alkohol und einem kleinen Ueberschuss von Jodmethyl auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction erhitzt. Die alkoholische Lösung enthielt dann den methylirten Ester in guter Ausbeute als ein Oel, das unter 16 mm Druck bei ca. 110° siedete.

$C_{10}H_{18}O_5$. Ber. C 55.04, H 8.25.
Gef. » 54.82, » 8.22.

II. Ueber Benzyloxalessigester,
(Oxalhydrozimmtsäureester)

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CO.COOC_2H_5 \end{array}$$

Der bisher noch nicht dargestellte Benzyloxalessigester wird in der bekannten Weise[2]) durch Combination von Oxalester und Hydro-

[1]) Ann. d. Chem. 209, 231. [2]) Ann. d. Chem. 246, 315—316.

zimmtsäureester gewonnen. Er ist ein farbloses Oel, das selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillirt werden kann. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt.

Kupferverbindung. Kupferacetat scheidet aus der alkoholischen Lösung die Kupferverbindung ab, die aus heissem Alkohol in freudig-grünen Nädelchen krystallisirt und bei 136—138° schmilzt.

$(C_{16}H_{17}O_5)_2Cu$. Ber. C 58.34, H 5.51, Cu 10.21.
Gef. » 58.30, » 5.51, » 10.10.

Kohlenoxydspaltung des Esters.

Erhitzt man den Benzyloxalessigester auf etwa 200°, so spaltet er glatt Kohlenoxyd ab (gef. 9.7 pCt. statt der ber. 10.1 pCt.), und es entsteht Benzylmalonsäureester, der bei 296—298° siedet. Zur Identificirung wurde er durch Verseifung in die von Conrad[1]) bereits beschriebene Benzylmalonsäure übergeführt, die den Schmp. 117° zeigte und beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die bei 48° schmelzende Hydrozimmtsäure überging.

Säurespaltung des Esters.

Kocht man den Benzyloxalessigester mit der 6-fachen Menge Normal-Schwefelsäure mehrere Stunden, so erhält man die

Benzylbrenztraubensäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.COOH$,

theilweise in weissen flachen Nädelchen, die aus der heissen Lösung auskrystallisiren, theilweise als erstarrte Masse beim Erkalten des ungelösten Oeles. Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und besitzt den Schmp. 48—50°. Die alkoholische Lösung zeigt tiefviolette Eisenreaction.

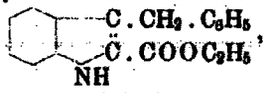
$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.61.
Gef. » 67.41, » 5.83.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag, das **Hydrazon der Benzylbrenztraubensäure**, das aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Kryställchen vom Schmp. 149—151° auskrystallisirt.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.01, H 5.96, N 10.44.
Gef. » 72.38, » 5.98, » 10.58.

Beim Kochen mit 10-procentiger alkoholischer Schwefelsäure geht das Hydrazon in den

Benzylindolcarbonsäureester,



über, analog der Synthese des Skatolcarbonsäureesters[2]) aus dem Hydrazon der Propionylameisensäure. Derselbe wurde aus einem

[1]) Ann. d. Chem. 204, 175. [2]) Ann. d. Chem. 246, 334.

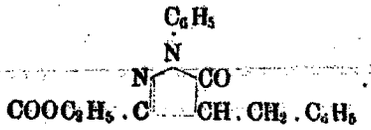
Gemenge von Benzol und Ligroin umkrystallisirt und zeigte den Schmp. 144—146°.

$C_{18}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.01. Gef. N 5.50.

Benzyloxalessigester und Phenylhydrazin.

Erhitzt man den Benzyloxalessigester mit der berechneten Menge Phenylhydrazin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, so entsteht eine nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse, die aus Alkohol in glänzenden Nädelchen krystallisirt. Schmp. 194°. Diese Verbindung ist das Pyrazolon des Esters, der

1-Phenyl-4-Benzyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäureester,



$C_{19}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 70.80, H 5.59, N 8.69.
Gef. » 70.83, » 5.61, » 8.70.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid noch durch Kaliumbichromat gefärbt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Pyrazolons fällt auf Wasserzusatz das

Phenylhydrazon des Benzyloxalessigesters,

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 . CH . C . COOC_2H_5 \\ C_6H_5 . CH_2 \quad N_2H . C_6H_5 \end{matrix},$$

aus. Es wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten und schmilzt bei 64—66°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumbichromat dunkel braunroth gefärbt.

$C_{21}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 68.47, H 6.52, N 7.60.
Gef. » 68.05, » 6.23, » 7.64.

Erwähnt mag noch werden, dass der Phtalidoxalester[1]),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH . CO . COOC_2H_5 \\ > O \\ CO \end{matrix},$$

ebenfalls auf sein Verhalten beim Erhitzen untersucht wurde. Da derselbe kein Abkömmling des Oxalessigesters ist, so war auch keine Kohlenoxydspaltung zu erwarten. In der That spaltet sich erst bei

[1]) Ann. d. Chem. 246, 343.

300° eine sehr kleine Menge Gas ab, das aber nicht die Eigenschaften des Kohlenoxyds besass. Zum grössten Theil bleibt der Körper unverändert.

Nachschrift. Vor Kurzem hat L. Bouveault[1]) die Kohlenoxydspaltung auch an dem von ihm dargestellten Oxalmalonester (Carbäthoxyloxalessigester) beobachtet. Nach der Abfassung seiner Mittheilung zu schliessen, scheinen ihm meine früheren Veröffentlichungen über diese Reaction entgangen zu sein. W. Ws.

106. H. v. Pechmann und Aug. Nold: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Substitutionsproducte des Nitrosobenzols[2]).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. März.)

In der erster Mittheilung[3]) über die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol hat der Eine von uns die Möglichkeit discutirt, dass eines der zur Nitrosogruppe in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome des Nitrosokörpers an der Reaction betheiligt sei. Da, wenn dies der Fall ist, Diorthoderivate des Nitrosobenzols von Diazomethan nicht verändert werden dürfen, wurde das Verhalten des Diazomethans gegen Substitutionsproducte des Nitrosobenzols und namentlich gegen solche mit 2 Orthosubstituenten eingehender untersucht. Die dabei zunächst beobachtete Indifferenz der Diazoverbindung z. B. gegen symm. Nitrosodimethylmetaxylidin, welches zwei Methyle in Orthostellung zur Nitrosogruppe enthält, sprach zwar zu Gunsten jener Anschauung. Später wurde aber gefunden, dass z. B. symm. Tribromnitrosobenzol von Diazomethan ebenso leicht wie Nitrosobenzol selbst angegriffen wird, woraus folgt, dass die zur Nitrosogruppe benachbarten Wasserstoffe an der Reaction nicht betheiligt sind. Zu demselben Resultat hat ja mittlerweile auch die Untersuchung der Reactionsproducte selbst, der sogenannten *N*-Glyoximäther[4]), geführt.

Die einmal begonnenen Versuche wurden dann weiter geführt, um allgemein festzustellen, ob die Substitutionsproducte des Nitrosobenzols durch Diazomethan ebenso leicht, wie das Nitrosobenzol selbst, in *N*-Glyoximäther verwandelt werden, und ob namentlich das Verhalten der Nitrosogruppe beeinflusst wird, wenn die beiden in der

[1]) Bull. soc. chim. 1898, No. 2, S. 78—80.

[2]) 11. Mittheilung über Diazomethan. [3]) Diese Berichte 30, 2461.

[4]) Diese Berichte 30, 2871.

Orthostellung dazu befindlichen Wasserstoffatome durch Substituenten vertreten sind.

Hrn. Prof. E. Bamberger, welcher uns freundlichst gestattet hat, die von ihm zugänglich gemachten substituirten Nitrosokörper in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen. Ferner sind wir Hrn. Prof. E. Nölting für die Ueberlassung von reinem symm. Dimethylxylidin zu Dank verpflichtet.

Es wurde das Verhalten des Diazomethans gegen folgende Verbindungen untersucht:

o-Nitrosotoluol,	Nitroso-1.3.5-Tribrombenzol,
p-Nitrosotoluol,	Nitrosomesitylen,
1.3.4-Nitrosometaxylol,	2-Nitroso-1.3.5-Dimethylmetaxylidin.
1.2.3-Nitrosometaxylol,	

Die fünf erstgenannten Körper lieferten die correspondirenden *N*-Glyoximäther, welche die Reactionen des einfachsten Vertreters der Körperklasse zeigen[1]). Am schwierigsten reagirt das 1.2.3-Nitrosometaxylol, indessen entsteht der gesuchte Aether glatt aus dem entsprechenden Hydroxylamin und Glyoxal.

Die beiden letztgenannten Nitrosokörper verhielten sich anders. Nitrosomesitylen[2]) wurde lediglich reducirt, der entsprechende Glyoximäther entsteht wahrscheinlich auch nicht aus Mesitylhydroxylamin und Glyoxal. Nitrosodimethylxylidin wird von Diazomethan garnicht angegriffen.

Aus diesen Resultaten lässt sich eine allgemeine Regel kaum ableiten, doch können sie einstweilen dahin zusammengefasst werden, dass zwei Orthosubstituenten zur Nitrosogruppe die *N*-Glyoximätherreaction nicht stören und zwar auch dann nicht, wenn ausserdem noch ein Bromatom als Parasubstituent eingetreten ist; dass die Reaction aber erschwert oder ganz verhindert wird bei gewissen Triderivaten des Nitrosobenzols, nämlich wenn die orthoständigen Wasserstoffatome durch Methyl und gleichzeitig der paraständige Wasserstoff durch Methyl oder die Dimethylamidogruppe vertreten ist. Von einer Erklärung dieses Verhaltens muss vorderhand abgesehen werden.

Zum Vergleich wurde schliesslich Diazomethan auch mit Nitrosoantipyrin zusammen gebracht, wobei, wie Hr. Dr. W. Schmitz ermittelt hat, ebenfalls keine Reaction stattfindet.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2872.

[2]) Hr. E. Bamberger hat, wie er mir freundlichst mittheilte, ebenfalls beobachtet, dass Nitrosomesitylen und das entsprechende Hydroxylamin sich in gewissen Beziehungen verschieden von ihren Homologen verhalten.

p-Nitrosotoluol.

Glyoxim-N-p-tolyläther. Versetzt man die ätherische Lösung von reinem *p*-Nitrosotoluol mit ätherischer Diazomethanlösung, so färbt sich die grüne Flüssigkeit zuerst dunkelbraun und ihre Farbe schlägt dann unter lebhafter Stickstoffentwickelung in gelb um, während obige Verbindung gleichzeitig als gelber Niederschlag ausfällt. Aus heissem Alkohol scheidet sie sich als ein aus gelben Blättchen bestehendes Krystallpulver ab. Schmp. 218°. Der Körper ist schon früher von E. Bamberger[1]) aus *p*-Tolylhydroxylamin und Formaldehyd[2]) erhalten worden.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 71.7, H 6.0.
Gef. » 71.3, 71.2, » 6.3, 6.4.

Die Verbindung zeigt das Verhalten des Phenyläthers. Bei der Behandlung mit warmem alkoholischem Kali erhielten wir, wie Bamberger,

p-Azoxytoluol, Schmp. 70—71°.

$C_{14}H_{14}N_2O$. Ber. C 74.3, H 6.2, N 12.4.
Gef. » 74.6, » 6.9, » 12.6, 12.3.

o-Nitrosotoluol.

Glyoxim-N-o-tolyläther. Das *o*-Nitrosotoluol wird von Diazomethan unter denselben Erscheinungen wie die Paraverbindung, jedoch etwas langsamer, angegriffen. Das Reactionsproduct krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen, Schmp. 188°.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 71.7, H 6.0, N 10.4.
Gef. » 71.3, » 6.3, » 10.5.

Alkoholisches Kali lieferte u. A. *o*-Azoxytoluol, das bei 59—60° schmolz.

1.3.4-Nitrosometaxylol.

1.3.4-Xylylhydroxylamin. Schon von E. Bamberger dargestellt. Wir führten die Reduction von reinem, bei 235—238° siedendem 4-Nitrometaxylol in alkoholisch-wässriger Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Chlorammonium aus. Diese Methode wurde auch zur Gewinnung der übrigen, unten erwähnten Hydroxylamine benutzt. Beim Arbeiten in Portionen von 3—5 g erhielten wir die beste Ausbeute, welche 30—35 pCt. des Ausgangsmaterials betrug.

Je 5 g Nitrokörper wurden in 25 ccm Alkohol und 5 ccm einer 10-procentigen Ammoniumchloridlösung bei ca. 80° gelöst und nun ohne weitere Erwärmung mit 10 g Zinkstaub versetzt, und zwar in einem Tempo, dass immer eine mässige Reaction stattfand. Zuletzt

[1]) Vierteljahrschr. der Zürcher naturf. Gesellsch. 1896, 178.
[2]) Vgl. diese Berichte 30, 2874.

wurde einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Operation nahm 20—30 Minuten in Anspruch. Hierauf wurde heiss abgesaugt, dreimal mit reinem Aether extrahirt und die ätherische Lösung ungetrocknet in einem lebhaften, trocknen Luftstrom verdunstet. Der auf Thon getrocknete Rückstand ist reines Hydroxylamin. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt er in rhombischen Blättchen, Schmp. 66°.

1.3.4-Nitrosoxylol entsteht aus dem Hydroxylamin durch Oxydation mit Schwefelsäure und Dichromat nach der von Bamberger für Nitrosobenzol angegebenen Vorschrift. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man ein grünes, im Eis erstarrendes Oel, Schmp. 47.5°.

Glyoxim-N-1.3.4-xylyläther. Diazomethan wirkt auf die Nitrosoverbindung unter den bekannten Erscheinungen ein. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich das Reactionsproduct in gelblichen Krystallen ab, welche aus Alkohol in gelben Prismen krystallisiren. Schmp. 198°.

$C_{10}H_{30}N_2O_2$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

1.2.3-Nitrosometaxylol.

1.2.3-Xylylhydroxylamin. Aus reinem 2-Nitrometaxylol vom Sdp. 225—225°[1]) nach dem oben für das Isomere angegebenen Verfahren. Das Rohproduct ist nach dem Waschen mit Ligroïn rein. Aus kochendem Ligroïn krystallisirt die Verbindung in weissen verfilzten Nadeln, Schmp. 98°. Zur Identificirung wurde sie analysirt.

$C_6H_3(CH_3)_2NH.OH$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.5.

1.2.3-Nitrosoxylol. Das Hydroxylamin (1 Theil) wurde zur Oxydation in eine auf 0° abgekühlte Mischung aus 12 Theilen 6-procentiger Schwefelsäure und 60 Theilen 2-procentiger Dichromatlösung eingetragen und nach einiger Zeit mit Dampf abgetrieben. Grünes, im Eis erstarrendes Oel. Farblose Nadeln aus Benzol-Ligroïn, Schmp. 144—145°.

$C_6H_3(CH_3)_2NO$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

1.2.3-Glyoxim-N-metaxylyläther. Der Nitrosokörper und Diazomethan reagiren unter Stickstoffentwickelung aufeinander. Wir erhielten gebliche Nadeln, welche aber bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen lieferten. Mangel an Material verhinderte uns leider am genaueren Studium der Reaction, und wir müssen es dahingestellt

[1]) Die Darstellung erheblicher Quantitäten dieses Nitrokörpers ist eine äusserst zeitraubende Arbeit. Wir reducirten käufliches Trinitrometaxylol vom Schmp. 182° nach dem Vorgange von Miolati und Lotti (Gaz. chim. 27, I, 293) zum Nitrodiamin und eliminirten die beiden Amidogruppen gleichzeitig durch salpetrige Säure; wir fanden es vortheilhaft, diese Operation in Gegenwart von Kupferwasserstoff auszuführen.

sein lassen, ob wir den Glyoximäther unter Händen hatten oder nicht. Für die Entstehung der Verbindung aus Nitrosoxylol spricht, dass sie — wie Hr. Dr. W. Schmitz ermittelt hat — glatt aus dem Hydroxylamin und Glyoxal in essigsaurer Lösung dargestellt werden kann. Dabei scheidet sie sich unmittelbar als gelbrother Niederschlag ab, welcher aus Alkohol in orangegelben Nadeln krystallisirt, die bei 203.5° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 73.0, H 6.8.
Gef. » 72.9, » 6.7.

Dass wirklich ein *N*-Glyoximäther vorliegt, folgt aus der für diese Körperklasse charakteristischen Spaltung durch Phenylhydrazin, wobei Glyoxalosazon entstand, welches durch Schmelzpunkt und Verwandlung in Osotetrazon identificirt wurde.

Nitrosomesitylen.

Mesitylhydroxylamin. Schon von E. Bamberger dargestellt. Farblose verfilzte Nadeln, aus Benzol-Ligroïn, welche frisch umkrystallisirt bei 105°, 24 Stunden später bei 95° schmolzen[1]).

$C_6H_2(CH_3)_3NH.OH$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.8.

Nitrosomesitylen. Durch Oxydation des Hydroxylamins, wenn dessen saure Lösung in das aus Schwefelsäure und Dichromat bestehende Oxydationsgemisch gegossen wird; umgekehrt erhielten wir fast nur Xylochinon. Der Nitrosokörper wird abfiltrirt und durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Rhombische Blätter, aus verdünntem Alkohol. Schmp. 129°[2]).

$C_6H_2(CH_3)_3NO$. Ber. C 72.5, H 7.4, N 9.4.
Gef. » 72.9, » 7.0, » 9.7.

Verhalten gegen Diazomethan. Als wir den feingepulverten Nitrosokörper in ätherisches Diazomethan eintrugen, ging er allmählich unter Stickstoffentwickelung in Lösung. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand krystallisirte aus verdünntem Alkohol in farblosen Nädelchen und besass Schmelzpunkt und Eigenschaften des Mesitylhydroxylamins. Diazomethan hatte demnach lediglich reducirend auf das Nitrosomesitylen gewirkt.

Es wäre noch zu ermitteln gewesen, ob Glyoxim-*N*-mesityläther aus Mesitylhydroxylamin und Glyoxal entsteht. Der aus Mangel an Material nur mit einer Spur Hydroxylamin ausgeführte Versuch lieferte zwar ein negatives Resultat, doch möchten wir darauf kein besonderes Gewicht legen.

---

[1]) Bamberger fand nach gütiger Privatmittheilung 116°.
[2]) Bamberger (Privatmitth.) fand 121.5 — 122.5°.

Nitroso-1.3.5-Tribrombenzol[1]).

1.3.5-Tribromphenylhydroxylamin. Nach dem vortrefflichen Recept von Jackson und Moore[2]) wurde Tribromanilin in Tribrombenzol und dieses nach Jackson und Bentley[3]) in Nitrotribrombenzol verwandelt. Zur Darstellung des Hydroxylamins wird der Nitrokörper in Portionen von je 10 g in 200 ccm 95-procentigem Alkohol nebst 40 ccm Wasser und 2.5 g Chlorcalcium gelöst, auf einmal mit 10 g Zinkstaub versetzt und 35 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Dann wird heiss abgesaugt und mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Das ausgefällte Hydroxylamin kann ohne Weiteres auf Nitrosokörper verarbeitet werden. Will man es umkrystallisiren, so wählt man kochenden Weingeist oder Benzol. Farblose Nadeln, Schmp. 132° unter Zersetzung. Ausbeute je 6—7 g.

$C_6H_2Br_3.NH.OH$. Ber. C 20.8, H 1.15, Br 69.4.
Gef. » 21.2, » 1.2, » 69.9.

Fehling'sche Lösung wird langsam reducirt, beim Kochen entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit. Alkoholisches Kali liefert eine rothe Lösung. Sowohl Formaldehyd als Glyoxal reducirten einfach zu Tribromanilin. Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Phenylhydrazin.

Nitroso-1.3.5-Tribrombenzol. Entsteht bei der Oxydation des Hydroxylamins durch Chromsäure, neben Hexabromazoxybenzol und Tribrombenzol.

80 g rohes Hydroxylamin wurden in Portionen von je 1 g folgendermaassen oxydirt. 1 g wird in 18 ccm Eisessig unter Erwärmen möglichst rasch gelöst und die Lösung ebenso schnell mit Eiswasser wieder abgekühlt. Zu dem abgeschiedenen Krystallbrei giebt man unter Umschütteln 8 Tropfen einer 66-procentigen Lösung von Chromtrioxyd in Wasser, lässt 20 Minuten stehen und saugt den ausgefallenen Nitrosokörper ab. Im Filtrat befinden sich die beiden obengenannten Nebenproducte (s. u.). Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 15—20 Theilen Alkohol oder Benzol-Ligroïn ist die Nitrosoverbindung rein. Schmp. 120°. Ausbeute ca. 20 g.

$C_6H_2Br_3NO$. Ber. C 20.9, H 0.6.
Gef. » 21.0, » 0.8.

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und in gelöstem oder geschmolzenem Zustand grün. Mit Wasser-

[1]) Dieser Abschnitt ist nach Weggang des Hrn. Dr. Nold auf meine Veranlassung von Hrn. Dr. Wilhelm Schmitz bearbeitet worden, dem ich dafür vielmals danke. P.

[2]) Amer. Chem. Journ. 12, 167.

[3]) Amer. Chem. Journ. 14, 363.

dämpfen schwer flüchtig. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine rothe Lösung. Phenylhydrazin reducirt zu Tribromanilin.

1.3,5-Tribromglyoxim-N-phenyläther. In eine Lösung von 15 g Nitrosokörper in ca. 500 ccm Aether wird ätherisches Diazomethan aus 12 ccm Nitrosomethylurethan gegossen, worauf sofort lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Man lässt 1—2 Stunden stehen, wobei sich gelbliche Nadeln abscheiden, engt ohne Weiteres auf ca. 200 ccm ein und filtrirt dann den gebildeten Glyoximäther ab. Ausbeute 30 pCt. des angewandten Nitrosokörpers. In den Mutterlaugen befindet sich eine Verbindung, welche nicht untersucht wurde. Der Glyoximäther ist nur löslich in heissem Benzol, Chloroform oder Eisessig und wird durch Auflösen in kochendem Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Hellgelbe Nädelchen, Schmp. 249.5° unter Zersetzung.

$C_{14}H_8Br_3N_3O_3$. Ber. C 23.6, H 0.6, Br 67.2, N 3.9.
Gef. » 23.5, 22.5, » 1.1, 1.0, » 66.7, » 3.95.
Molekulargew. ber. 714.
In erstarrendem Phenol gef. 672, 663.

Die Verbindung ist viel beständiger, als der einfache Glyoxim-*N*-phenyläther. Weder von Fehling'scher Lösung noch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird er beim Kochen verändert. Beim Erhitzen mit starken Säuren entsteht Tribromanilin. Mit heissem alkoholischem Kali entsteht eine rothe Lösung. Entscheidend für die Constitution ist die

Spaltung durch Phenylhydrazin. Dabei tritt Zerlegung in Tribromphenylhydroxylamin und Glyoxal ein; ersteres wird bei längerem Erwärmen zu Tribromanilin reducirt, letzteres wird in Glyoxalosazon verwandelt.

1 Theil Glyoximäther wird mit 6 Theilen Alkohol und 3 Theilen Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhitzt, bis unter mehr oder weniger lebhafter Reaction, die eventuell gemässigt werden muss, Alles gelöst ist und das Schäumen aufhört. Dann wird mit Essigsäure und viel Wasser versetzt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Zur Trennung der Reactionsproducte digerirt man mit wenig kaltem Essigester, welcher das Osazon aufnimmt[1]), während Tribromphenylhydroxylamin, resp. Tribromanilin grösstentheils zurückbleiben.

Die Lösung des Osazons lässt man eintrocknen und krystallisirt so oft aus Alkohol um, bis die charakteristischen gelben Blättchen auftreten. Zur Identificirung wurde es durch Oxydation mit Essig-

[1]) Ueberlässt man eine Lösung von reinem Glyoxalosazon in Essigester sich selbst, so erhält man gelbliche, durchsichtige, ½—1 mm dicke Platten von 4—5 mm Seitenlänge, die bei 178° schmelzen.

säure und Kaliumdichromat in Osotetrazon, rothe rhombische Blättchen, Schmp. 150°, verwandelt.

Hexabromazoxybenzol. Lässt man das Filtrat von dem durch Oxydation des Hydroxylamins erhaltenen Tribromnitrosobenzol 2—3 Tage stehen, so scheidet sich jene Verbindung allmählich in glitzernden Blättchen ab. Diese sind in den meisten Solventien sehr schwer löslich, ausser in heissem Benzol oder Chloroform. Man krystallisirt sie am besten um, indem man in heissem Benzol löst und durch Alkohol wieder ausfällt.

$C_6H_2Br_3(N_2O)C_6H_2Br_3$.

Ber. C 21.4, H 0.6, Br 71.4, N 4.2.
Gef. » 21.45, 21.9, » 0.7, 0.8, » 71.2, » 4.1.

Rothgelbstichige, glänzende, rautenförmige Blättchen, Schmp. 215° unter Zersetzung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen roth.

Nach den Angaben Bamberger's über das Verhalten des Nitrosobenzols gegen aromatische Hydroxylamine war anzunehmen, dass die Azoxyverbindung durch Wechselwirkung von Tribromphenylhydroxylamin und Tribromnitrosobenzol entstanden sei. Merkwürdigerweise gelang ihre Darstellung weder aus diesen beiden Verbindungen, noch aus Tribromphenylhydroxylamin und Nitrosobenzol. Trotzdem liegt zweifellos der Azoxykörper vor, weil er durch Reduction in eine farblose Hydrazoverbindung übergeht, welche bei der Oxydation einen rothen Azokörper liefert.

Hexabromhydrazobenzol. 1 Theil Azoxyverbindung wird mit 20 Theilen Alkohol, 1 Theil 10-procentiger Salmiaklösung und 2 Theilen Zinkstaub 30 Minuten gekocht, worauf Alles in Lösung gegangen ist. Dann wird heiss abgesaugt, mit Wasser gefällt und der voluminöse schneeweisse Niederschlag nach Zusatz von etwas Schwefelsäure in Aether aufgenommen. Der Aether hinterlässt ein schwach gefärbtes, allmählich erstarrendes Oel, welches in allen Solventien leicht löslich ist und schwer krystallisirt. Daher wurde zur Reinigung zum Azokörper oxydirt (s. u.), dieser umkrystallisirt und dann wieder reducirt. Nun krystallisirt die Hydrazoverbindung aus verdünntem Alkohol in weissen, sich leicht röthenden Nadeln, welche relativ sehr niedrig, nämlich bei 126—127°, schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe.

Hexabromazobenzol. 1 Theil Hydrazoverbindung wird mit 8—10 Theilen Eisessig und 1—1½ Theilen feingepulvertem Kaliumdichromat 5—10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei alsbald die Abscheidung rother Nadeln beginnt. Nun wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus kochendem Benzol umkrystallisirt.

$C_6H_2Br_3.N_2.C_6H_2Br_3$. Ber. C 21.95, H 0.6.
Gef. » 22.1, » 1.0.

Rothe Nadeln, Schmp. 213°. Schwer löslich in den meisten Solventien. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth. Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht langsam die Hydrazoverbindung.

2-Nitroso-1.3.5-dimethylmetaxylidin.

Das symmetrische Dimethylmetaxylidin ist von Nölting [1]) dargestellt worden. Zur Charakterisirung des Körpers führt er an, dass es in salzsaurer Lösung mit Nitrit behandelt schöne gelbe Nadeln des salzsauren Salzes der Nitrosobase liefert. Wir haben aus diesem Salz die freie Base dargestellt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grünen gelbstichigen Nadeln, aus Benzol-Ligroïn in grünen Prismen, Schmp. 104°. Zur Identificirung wurde sie analysirt.

$C_6H_2(CH_3)_2(N(CH_3)_2)NO$. Ber. N 15.7. Gef. N 16.05.

Verhalten gegen Diazomethan. Versetzt man die grüne ätherische Lösung des Nitrosokörpers mit überschüssigem Diazomethan, so tritt auch bei längerem Stehen keine Reaction ein, und beide Verbindungen konnten zurückgewonnen werden.

---

[1]) Diese Berichte 24, 568, Anm.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. März 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied der Gesellschaft, Hrn. Prof. Dr. H. Biltz aus Kiel.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Beyerinck, Prof. Dr. M. W., Delft;
Sjollema, Dr. B., Groningen;
Pope, Th. H., Ponders End;
Stoddard, Dr. W. B., Denver;
Knell, C. W., } München;
Alfa, J., }
Neubner, Rich., Charlottenburg;
Ossenbeck, A., Köln;
Honcamp, Fr., Erfurt;
Oddo, Prof. G., Cagliani;
Schwarz, O., Tübingen;
Helmolt, Dr. H. von, Grünau;
Laska, Dr. L., Offenbach a/M.;
Fink, Dr. I., Wien;
Browning, Dr. Ph., } New Haven;
Havens, Fr. S., }
Morgan, W. C., }
Wiedermann, Fr., Charlottenburg;
Oberg, Dr. W., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Elkeles, Dr. Gustav, SO. Oranienstr. 1, Berlin (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Hulbert, Everett B., p. A. J. B. Williams & Co., Glastonberry [Conn., U. S. A.] (durch H. L. Wheeler und H. L. Mills);

Lerche, Walther, Assistent am elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt (durch J. Paul und H. Finger);

Brunner, Prof. Dr. Karl, Inspector der städt. Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel, Wenzelsplatz 53, } Prag (durch G. Goldschmidt und H. Mayer);
Gotz, R., Königl. Weinberge, }
Bauer, Dr. Felix, Berlin (durch C. Willgerodt und K. Scheid);
Ganz, Theodor, Göthestrasse 50, Freiburg i. B. (durch F. Gaess und K. Scheid).

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

107. Eduard Buchner: Ueber zellenfreie Gährung.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, am 14. März 1898.)

M. H.! Die alkoholische Gährung des Zuckers hat schon vielfach das Interesse der Naturforscher erregt. Zahlreiche Theorien über das Zustandekommen dieses Processes folgten aufeinander, bis die bahnbrechenden Arbeiten Pasteur's, begonnen in der Mitte unseres Jahrhunderts, zur endgültigen Aufstellung des Satzes führten: Keine Gährung ohne Organismen. Im Speciellen betrachtete Pasteur den Vorgang als einen physiologischen Act, eng und untrennbar verknüpft mit den Lebensvorgängen der Hefezellen. Andere Forscher dagegen, wie Moritz Traube, Berthelot, Liebig und Hoppe-Seyler waren der Ansicht, dass die Hefe, wie sie einen bestimmten chemischen Stoff, ein unorganisirtes Ferment oder Enzym, das Invertin, producirt, welches Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker spaltet, dass sie wohl ähnlich auch eine Substanz erzeuge, der die Gährwirkung zukommt. Aber, so anschaulich diese Theorie war, es fehlte jeder experimentelle Beweis, denn niemals konnte trotz vieler Versuche eine Trennung des Gährvermögens von den lebenden Hefezellen erzielt werden. Die rein vitalistische Theorie blieb also unbedingt Siegerin.

Wir alle sind in den Anschauungen Pasteur's aufgewachsen. Als mir im October 1896 experimentelle Thatsachen in die Hände fielen, die für eine zellenfreie Gährung zu sprechen schienen, da stand ich denselben daher begreiflicher Weise zunächst sehr zweifelnd

gegenüber. Erst nachdem zwei Monate später wiederholte Versuche genau zu den früheren Ergebnissen geführt hatten, erfolgte die Veröffentlichung. Darnach ist es möglich, aus Hefe einen zellenfreien Saft auszupressen, welcher Zucker in Gährung versetzt.

Das Verfahren zur Herstellung des Presssaftes, unter wesentlicher Beihülfe des Hrn. Privatdocenten Dr. Martin Hahn im Münchener hygienischen Institut ausgebildet, ist kurz folgendes. Frische Münchener untergährige Bierpresshefe, bei 50 Atmosphären Druck entwässert, wird mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und ein Fünftel des Gewichtes Kieselguhr sorgfältig gemengt und hierauf in einer Zerreibungsmaschine zerrieben; die letztere, von Hugershoff in Leipzig geliefert und durch einen Gasmotor in Betrieb gesetzt, besteht der Hauptsache nach aus einer horizontal rotirenden Porzellanreibschale, in welcher sich ein beliebig beschwertes Porzellanpistill fortwährend geradlinig hin und her bewegt. Der Process wird erst unterbrochen, wenn die anfangs staubtrockne Masse von selbst feucht geworden ist und sich zusammenballt. Flüssigkeit muss offenbar aus dem Innern der Zellen ausgetreten sein. In der That ergab die mikroskopische Untersuchung, von Hrn. Dr. H. Will freundlichst ausgeführt, dass bereits etwa 40 pCt. der Zellen zerrissen sind. Nun setzt man die teigförmige Masse, in ein Tuch eingeschlagen, in der hydraulischen Presse einem allmählich gesteigerten Druck bis zu 500 Atmosphären aus; die Presse muss selbstverständlich vielfach von Neuem angezogen werden, da der Druck wieder nachlässt. Nach etwa zwei Stunden wird der Presskuchen zerstossen, mit Wasser angefeuchtet und nochmals demselben hohen Drucke unterworfen. Im Ganzen erhält man bei dieser zweimaligen Pressung aus 1 Kilo Hefe 500 ccm Flüssigkeit, von welchen nur 140 ccm als Wasser zugesetzt wurden. Der Presssaft tropft direct aus der Presse zweckmässig auf ein gewöhnliches Faltenfilter und wird in einem durch Eiswasser gekühlten Gefäss aufgefangen, um einer Veränderung des Saftes schon während der Bereitung möglichst vorzubeugen. Im rückständigen Presskuchen sind bei der mikroskopischen Untersuchung nur mehr etwa 4 pCt. intacte Hefezellen, aber gegen 60 pCt. der früheren Zellen als leere Häute aufzufinden. Durch nochmaliges Zerstossen, Anfeuchten und Zerpressen des Kuchens liesse sich wohl noch weiterer Saft gewinnen; die Hauptmenge des wirksamen Stoffes ist aber bereits vorher ausgepresst; wenigstens giebt der Rückstand, nach Gewinnung von 500 ccm Saft, mit Zuckerlösung versetzt nur mehr geringe Gährwirkung.

Die aufgestellten Präparate zeigen deutlich den Unterschied im makroskopischen Aussehen der Hefe in den verschiedenen Stadien; zunächst haben Sie hier frische Münchener untergährige Bierpresshefe,

dann solche nach Auspressen bei 50 Atmosphären und Mischen mit Quarzsand und Kieselguhr als trocknes Pulver, hierauf als plastische Masse nach dem Zerreiben und endlich als ziemlich festen Presskuchen am Ende der Gesammtoperation. Der frische Hefepresssaft, wie Sie ihn hier vor sich sehen — dieses Präparat wurde in einem grossen Eiskübel bei 0° von München hierher überführt — stellt eine gelbliche, im durchfallenden Licht fast klare, sonst opalisirende Flüssigkeit von angenehmem Hefegeruch vor; er enthält viel Kohlendioxyd gelöst, welches beim Erwärmen auf 40° zu entweichen beginnt. Im Presssaft sind ziemliche Mengen von gerinnbarem Eiweiss vorhanden; bei langsamem Anheizen in der Bunsenflamme coagulirt meistens die ganze Masse so vollständig, dass das Reagenzrohr ohne Flüssigkeitsverlust umgestürzt werden kann (Versuch).

Im Presssaft sind Enzyme vorhanden, deren Anwesenheit mit Wasserstoffsuperoxyd nach Schönbein leicht nachzuweisen ist. Ich setze einerseits zu 1 Raumtheil Presssaft 10 Raumtheile Wasser und nach dem Mischen 6 Raumtheile Wasserstoffsuperoxydlösung (von 10 pCt.), andererseits zu 1 Raumtheil Presssaft 8 Raumtheile Wasser, 2 Raumtheile einer 2-procentigen, wässrigen Blausäure und nach dem Schütteln 6 Raumtheile Wasserstoffsuperoxydlösung. Im ersteren Falle tritt nahezu augenblicklich unter dem Einfluss der Enzyme stürmische Sauerstoffentwickelung ein, welche zu andauerndem Ueberschäumen der Flüssigkeit aus dem Reagenzrohre führt; im letzteren Fall ist überhaupt kaum Gasentwickelung zu bemerken (Versuch). Verdrängt man aber die zugesetzte Blausäure aus dem Presssaft durch länger fortgesetztes Durchleiten von Luft, so zeigen die Enzyme des Presssaftes wieder die frühere Wirksamkeit gegenüber Wasserstoffsuperoxyd. Man wird also eine lockere additionelle Verbindung zwischen Blausäure und Enzym annehmen müssen, die des letzteren Wirkung auf das Hyperoxyd nicht besitzt, aber schon durch Luftzuleiten zersetzt wird. Ebenso verhält sich die Gährwirkung des Presssaftes gegenüber Blausäure.

Von Enzymen ist im Hefepresssaft zunächst Invertin nachgewiesen. Die Gegenwart eines Maltase und eines Glycogen hydrolysirenden Fermentes darf, da beide Kohlenhydrate durch den Presssaft in Gährung gerathen und nach den Erfahrungen Emil Fischer's kaum direct vergähren, wohl angenommen werden; vielleicht auch erfolgt die Hydrolyse in beiden Fällen durch dieselbe Substanz. Dann scheinen Oxydasen vorhanden zu sein, wie solche G. Bertrand in vielen Pflanzensäften vorgefunden hat, wenigstens färbt sich der Presssaft bei längerem Stehen an der Luft, wahrscheinlich unter Sauerstoffaufnahme, braun. Proteolytische Enzyme im Hefenpresssaft hat zuerst M. Hahn aufgefunden, indem er dessen Verflüssigungsvermögen für Gelatine feststellte; beim Einsenken von frischem Press-

saft und von solchem, der etwa eine Woche bei Zimmertemperatur unter Arsenitzusatz gestanden hat, in ein Wasserbad von 50° ist nach einigen Minuten im ersteren ein beträchtliches Gerinnsel ausgeschieden, während sich im letzteren kaum einige Flocken gebildet haben; das gerinnbare Eiweis ist also durch eine Art von Selbstverdauung — möge dieser kurze Ausdruck gestattet sein — verschwunden (Versuch).

Als interessanteste Eigenschaft des Hefepresssaftes muss aber bezeichnet werden, dass er Zucker in alkoholische Gährung zu versetzen vermag und zwar, wie die Hefe selbst, Rohr-, Malz-, Trauben- und Frucht-Zucker, nicht jedoch Lactose und Mannit.

Die eine dieser Gährungen in den Messcylindern ist vor dreissig Stunden in München durch Mischen von 100 ccm frischem Hefepresssaft mit dem gleichen Volum einer 50-procentigen Saccharoselösung in Gang gesetzt, die zweite mit denselben Bestandtheilen vor zehn Stunden dahier. Zum Vergleiche der Intensität der Gasentwickelung und zugleich der Höhe der Schaumschicht ist endlich ein dritter Messcylinder aufgestellt, beschickt mit 100 ccm 50-procentiger Rohrzuckerlösung, 50 ccm destillirtem Wasser und als Nährmaterial 50 ccm durch Stehen unwirksam gewordenen Hefepresssaft, welcher Mischung vor 10 Stunden 5 g frische Presshefe zugesetzt wurden. Obgleich in letzterem Falle die Flüssigkeit in Folge der vielen suspendirten Hefezellen milchig trübe und undurchsichtig erscheint, übertreffen Gasentwickelung und Schaumschichte durchaus nicht die gleichen Symptome in den beiden fast klaren und durchsichtigen Parallelversuchsflüssigkeiten mit wirksamem Presssaft.

Beim Eingiessen eines Volumens (10 ccm) einer 30° warmen, 50-procentigen Rohrzuckerlösung in 10 ccm frischen Presssaft im Reagenzrohr tritt etwa 10 Minuten nach dem Mischen deutliche Gasentwickelung ein, welche bei Zimmertemperatur einige Tage, bei 7—8° ungefähr eine Woche andauert (Versuch). Beträchtlich rascher noch tritt die Gasentwickelung beim Auflösen von 5 g pulverisirtem Rohrzucker in 15 ccm Presssaft ein; bald nachdem die beim Hin- und Herneigen des Presssaftes zum Zwecke des Auflösens und in Folge nun verminderter Löslichkeit der im Presssaft von Anfang an vorhandenen Kohlensäure entstandenen Blasen entwichen sind, setzt eine regelmässige Gasentbindung ein (Versuch).

Das Gas, welches dabei entsteht, ist Kohlensäure, wie leicht zu beweisen. Dieses mit Quecksilber vollständig gefüllte, in eine Quecksilberwanne gestülpte Eudiometerrohr wurde vor 10 Stunden mittels einer gekrümmten Pipette beschickt mit 15 ccm frischem Presssaft, in welchem 4 g Rohrzucker eben vorher gelöst wurden. Die Gasentwickelung dauert noch an, es sind aber bereits über 50 ccm Gas angesammelt. Ich lasse nun starke Kalilauge dazu treten, verschliesse

mit dem Daumen, schüttle und öffne unter Quecksilber; dasselbe steigt sofort in die Röhre empor; das Gas ist völlig verschwunden.

Bei Anwendung von frischer Münchener untergähriger Bierpresshefe zur Herstellung des Presssaftes wurde in gegen 50 Einzelfällen, die sich über den Zeitraum von 18 Monaten vertheilen, immer gährtüchtiger Presssaft erhalten und kein einziger Misserfolg beobachtet. Dabei blieb die Mitwirkung der im unfiltrirten Presssaft noch vorhandenen, verhältnissmässig sehr wenigen Mikroorganismen durch hohe Zuckerconcentration und durch Zusatz von Kaliummetarsenit ausgeschlossen.

Die Gährkraft des nach gleichem Verfahren erhaltenen Presssaftes ist selbst bei stetiger Anwendung von Münchener untergähriger Bierpresshefe aus nämlicher Fabrik nicht immer die gleiche. Insbesondere wurde eine Steigerung derselben bei den Arbeiten in den letzten Wintermonaten beobachtet, was mit dem günstigen Einfluss der niederen Temperatur auf Reinheit der Hefe und Haltbarkeit des Saftes zusammenhängen dürfte. Besonders hohe Kohlensäurezahlen wurden jüngst durch Hrn. Dr. Rudolf Rapp erhalten, als bei Zusatz von 2 pCt. Kaliummetarsenit mit der Zuckerconcentration auf 16 pCt. heruntergegangen worden war; so lieferten 200 ccm vorher evacuirter Presssaft bei 15° in 40 Stunden 15 g Kohlendioxyd.

Aus allen diesen Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass die lebenden Hefezellen zur Einleitung der alkoholischen Gährung nicht nöthig sind. Der Gährungsvorgang darf daher nicht als physiologischer Act, d. h. als complicirter Lebensvorgang aufgefasst werden; vielmehr wird er durch eine Enzymähnliche Substanz, die Zymase, eingeleitet, welche in der Natur allerdings nur in den lebenden Hefezellen entsteht. Eine Isolirung dieses Stoffes ist vorläufig nicht möglich, einerseits wegen seiner grossen Veränderlichkeit, andererseits wegen der Anwesenheit der übrigen Enzyme.

Gegen diese Folgerungen sind hauptsächlich drei Einwände erhoben worden. Nach dem ersten derselben soll nicht der Presssaft selbst, sondern die in ihm noch vorhandenen Mikroorganismen die Gährung veranlassen. Diese Annahme ist unhaltbar, denn es besitzt auch durch Filtriren keimfrei gemachter Presssaft starke Gährwirkung; ferner bleibt trotz Zusatz von antiseptischen Mitteln, wie arseniger Säure, Chloroform, Benzol, grossen Zucker- oder Glycerin-Mengen, welche die Lebensthätigkeit niederer Organismen hemmen, die Gährkraft des Saftes erhalten; endlich sind in normal hergestelltem, nur durch Papier filtrirtem Presssaft so wenige Mikroorganismen vorhanden, dass sie niemals eine ähnlich lebhafte und vor allem so rasch einsetzende Gasentbindung bewirken könnten.

Ein zweiter Einwurf nimmt an, dass die beobachtete Kohlensäureentwickelung nicht durch alkoholische Gährung, sondern durch einen anderen Vorgang bedingt sei. Ueber die Art des letzteren sprechen sich die Gegner nicht näher aus; man könnte an Athmungserscheinungen oder an Kohlensäureentbindung in Folge Gerinnens von Eiweisskörpern denken. Auch diese Hypothesen sind zu verwerfen, denn eine Gasentwickelung tritt im Presssaft bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Zusatz von gährungsfähigem Zucker, nicht von Milchzucker oder von Mannit auf. Ferner entsteht bei dem Vorgang annähernd gleichviel Alkohol und Kohlendioxyd, wie dies auch für die alkoholische Gährung des Zuckers charakteristisch ist; beobachtet werde die Bildung von 6.7 g Kohlendioxyd neben 7.7 g Alkohol. Endlich verschwindet bei dem Processe thatsächlich der Zucker und an seiner Stelle erscheinen CO_2 und Alkohol; ein Versuch ergab: nach 40-stündiger Gährung mit 200 ccm Presssaft unter Kaliummetarsenitzusatz bei 15° verschwanden 33.4 g Zucker, d. h. aller vorhandener; gleichzeitig gebildet wurden 15.1 g CO_2 und 14.9 g Alkohol, also annähernd gleichviel Kohlendioxyd und Alkohol und zusammen annähernd das Gewicht des verschwundenen Zuckers repräsentirend; bei Vervollkommnung der Methodik wird wahrscheinlich noch grössere Uebereinstimmung zu erzielen sein.

Als dritter Einwand ist schliesslich die Hypothese aufzuführen: im Presssaft vorhandene lebende Plasmatheilchen seien die Ursache von dessen Gährwirkung. Auch diese Annahme ist zu verwerfen, da auch abgetödtete (6 Stunden auf 100° erhitzte) Hefe noch Gährkraft besitzt; da der Presssaft eingetrocknet oder durch Alkohol gefällt werden kann, ohne seine Wirksamkeit völlig einzubüssen; da allgemeine Plasmagifte, wie arsenige Säure, das Gährvermögen nicht aufheben; endlich da normal hergestellter Presssaft aus sehr lebenskräftiger Hefe vielfach keine Gährwirkung gezeigt hat, obwohl er doch jene hypothetischen Plasmatheilchen enthalten müsste.

Ueber die von zahlreichen anderen Forschern erzielten Misserfolge bei der Herstellung von wirksamem Hefepresssaft sei es mir noch gestattet, einige Vermuthungen zu äussern. In manchen Fällen mag ungenügendes Zerreiben und Auspressen der Hefe daran Schuld tragen; wenigstens findet sich mehrmals die Angabe, dass weniger Presssaft, als nach meinen Mittheilungen zu erwarten, erhalten wurde; d. h. gerade das Beste ist noch im Presskuchen zurückgeblieben, denn bei Beginn der Herstellung wird der erhaltene Presssaft sicher durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnt. Zudem ist durchaus nicht jede Hefe, auch nicht jede Bierhefe zur Gewinnung von wirksamem Presssaft geeignet; in gewissen Lebensperioden, bei gewissen Züchtungsverfahren scheinen auch sehr gährkräftige Saccharomyceten vorübergehend keine Zymase zu enthalten. Hefe und Hefe

ist selbst bei gleicher Rasse nicht immer dasselbe, wie dies allerdings bei einem chemisch reinen Präparat zutreffen würde. Ferner verliert wirksamer Presssaft bei längerem Stehen von selbst seine Gährkraft, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit proteolytischer Enzyme; solche können vermuthlich auch innerhalb der Hefezellen die Zymase zerstören. Endlich ist es auch denkbar, dass die Zymase gegen manche chemische Stoffe empfindlich ist, die an nicht sorgfältig ausgewaschenen Hefezellen aussen anhaften. Wenigstens erscheint es auffallend, dass gerade mit der Münchener untergährigen Bierpresshefe, welche besonders genau ausgewaschen wird, so vorzügliche, niemals versagende Resultate erhalten worden sind.

Ueberblicken wir nochmals all' die vorgeführten und berichteten Experimentalthatsachen, so wird man den Nachweis der Zymase als geliefert betrachten und zugeben müssen, dass es wieder einmal gelungen ist, einen anscheinend rein physiologischen, d. h. auf höchst complicirte Lebensprocesse begründeten Vorgang auf die verhältnissmässig einfache Wirkung eines bestimmten Stoffes zurückzuführen. In dieser Erkenntniss findet eine 1893 mit Constatirung der Zerreibbarkeit auch der kleinsten Mikroorganismen nach Zusatz von Quarzsand begonnene Untersuchungsreihe ihren vorläufigen Abschluss.

108. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der Nitrosoalphylhydroxylamine [1]).

[VIII. Mittheilung über Hydroxylamine.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Die folgenden Zeilen sind dazu bestimmt, die vor mehreren Jahren veröffentlichte Charakteristik des Nitrosophenylhydroxylamins [2]) nach verschiedenen Richtungen zu vervollständigen. Es sei von vornherein bemerkt, dass die vertrautere Bekanntschaft mit diesem Körper mich in dem Glauben an die ursprünglich auf Grund seiner Entstehungsweise aufgestellte Formel, $C_6H_5 . N<^{NO}_{OH}$, wesentlich bestärkt hat.

Hervorzuheben ist vor Allem die grosse Unbeständigkeit, welche das Nitrosamin schon an und für sich zeigt und welche durch die Gegenwart saurer Agentien in unverkennbarer Weise erhöht wird.

---

[1]) Diese Untersuchung sollte später als Kapitel einer grösseren Abhandlung über Alphylhydroxylamine erscheinen. Der Umstand, dass auch von anderer Seite mit den Nitrosoalphylhydroxylaminen experimentirt wird (diese Berichte 31, 179), veranlasst mich zu der heutigen Mittheilung.

[2]) Diese Berichte 27, 1553; 28, 246; 29, 2412.

Seine Neigung, sich unter Abspaltung von salpetriger Säure in Nitrosobenzol und Diazobenzolnitrat zu verwandeln, kommt unter den verschiedensten Umständen zum Vorschein; einmal passirte es, dass ein zur Analyse bestimmtes, farbloses und prächtig krystallisirtes Präparat, nachdem es über Nacht im Exsiccator gelegen hatte, am andern Morgen grünbraun, fast schwarz geworden war, stechenden Geruch und beim Reiben mit dem Hornspatel stark explosible Eigenschaften zeigte; die nähere Untersuchung ergab, dass sich ein grosser Theil des Nitrosophenylhydroxylamins von selbst in Nitrosobenzol und Diazobenzolnitrat verwandelt hatte.

Um einen Einblick in die Art dieser Selbstzersetzung zu erhalten, habe ich das Nitrosamin bei einer Temperatur von 0—5° eine Zeit lang in sogenannten indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Aether) aufbewahrt und die unter diesen Umständen sich allmählich bildenden Umsetzungsproducte untersucht[1]. Als solche fanden sich vor: Stickstoff, Kohlendioxyd, Stickoxyd, Nitrosobenzol, Diazobenzolnitrat, Phenol, *p-p*-Dinitrodiphenylamin, *o-p*-Dinitrodiphenylamin und *p*-Nitrodiphenylamin, welchen sich unter besonderen Umständen noch das Nitrosamin des *p*-Nitrodiphenylamins sowie einige andere, in sehr geringer Menge entstehende Substanzen hinzugesellen. Der Menge nach die erste Stelle nimmt unter den genannten Stoffen das *p-p*-Dinitrodiphenylamin ein, das man auf diesem eigenartigen Wege ganz bequem darstellen kann.

Seine Entstehung aus Nitrosophenylhydroxylamin:

$$2\left(C_6H_5 . N<^{NO}_{OH}\right) = NO_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_4 . NO_2 + NH_3 ,$$

ist ein neues Beispiel der an *N*-substituirten Anilinabkömmlingen häufig beobachteten intramolekularen Atomwanderung; bemerkenswerth ist, dass sie in vorliegendem Fall ohne äusseren Anstoss erfolgt.

Die Selbstzersetzung des Nitrosamins sollte übrigens nicht an grösseren Substanzmengen studirt werden; als 35 g in benzolischer Lösung (dieselbe befand sich in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen, offenen Erlenmeyer) aufbewahrt wurden, explodirte der Gefässinhalt trotz beständiger Wasserkühlung mit grosser Vehemenz unter Zerschmetterung des Kolbens.

Die schon erwähnte Bildung von Diazobenzolnitrat (und Phenol) sowie von Nitrosobenzol ist wahrscheinlich auf voraufgegangene Abspaltung nitroser Gase zurückzuführen, welche das Nitrosamin — wie besondere Versuche lehrten — zu etwa 80 pCt. im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . N<^{NO}_{OH} + HNO_2 = C_6H_5 . N_2 . NO_3 + H_2O ,$$

[1]) Wobei ich von meinen Privatassistenten Dr. Stiegelmann und O. Schmidt auf das Dankenswertheste unterstützt wurde.

diazotiren[1]), während ein Theil der restirenden Menge in Nitrosobenzol verwandelt wird.

Die — schon im Jahre 1895 unter Beihilfe meines damaligen Privatassistenten Dr. Franz Meimberg studirte — Reduction des Nitrosophenylhydroxylamins führt, in alkalischer Lösung ausgeführt, zur Bildung von Isodiazotat und Phenylhydrazin:

$$C_6H_5 . N<^{NO}_{OK} \rightarrow C_6H_5(N_2KO) \rightarrow C_6H_5 . NH . NH_2 .$$

Es liess sich leicht feststellen, dass unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen kein normales, sondern nur Iso-Diazobenzolkalium erhalten wird.

Analog verhält sich nitrosirtes *p*-Tolylhydroxylamin: es liefert neben Tolylhydrazin auch nur Iso- und kein normales Diazotat.

Der gleichartige Reactionsverlauf ist später von W. Traube bei den aliphatischen Isonitraminen (Nitrosohydroxylaminen) beobachtet worden[2]).

Kaliumpermanganat oxydirt Nitrosophenylhydroxylamin schon bei 0° ausserordentlich schnell und zwar zu Kaliumnitrit und Nitrosobenzol; die Menge des letzteren entfernt sich nicht weit von der nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N<^{NO}_{OK} + O = C_6H_5 . NO + KNO_2 ,$$

berechneten. Auch Natriumhypochlorit erzeugt Nitrosobenzol in reichlicher Menge.

Salzsäure zersetzt die ätherische Lösung des Nitrosamins bereits bei niederer Temperatur unter Bildung von Diazobenzolchlorid, *o-p*-Dichlordiazobenzolchlorid, Nitrosobenzol, Spuren von Phenylhydroxylamin u. A.[3])

Die Esterificirung des Nitrosophenylhydroxylamins wurde unter wechselnden Versuchsbedingungen ausgeführt; ich behandelte die Säure mit Diazomethan und unterwarf sowohl ihr Kalium- wie ihr Silber-Salz der Einwirkung von Jodmethyl, begegnete aber stets nur ein und demselben Methylester von der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . N . N . OCH_3 \\ O \end{matrix}$, welcher bereits in einer mit Th. Ekecrantz veröffentlichten Notiz[4]) kurze

[1]) Daher sich das Nitrosamin besonders rasch zersetzt, wenn es in verschlossenem Gefäss aufbewahrt wird; die alsbald in Freiheit gesetzte salpetrige Säure wirkt, am Entweichen verhindert, auf die noch unveränderten Antheile des Präparats ein.

[2]) Diese Berichte 28, 1218 und 29, 667.

[3]) Frl. Köpcke, welche diesen Versuch ausgeführt hat, wird darüber selbst in ihrer Dissertation berichten.

[4]) Diese Berichte 29, 2412 und 30, 373.

Erwähnung gefunden hat. Dieser vom Iso-Nitrosophenylhydroxylamin derivirende Körper[1]) ist der dritte Repräsentant der Methylester von der Formel $C_6H_5(N_2O_2CH_3)$:

1) $C_6H_5.N(CH_3).NO_2$ 2) $C_6H_5.N{:}\underset{\underset{O}{\vee}}{N}.OCH_3$

N-Methylester (39°) *O*-Methylester (Oel)

der Diazobenzolsäure.

3) $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\vee}}{N}.N.OCH_3$ 4) $C_6H_5.N{<}^{NO}_{OCH_3}$

Methylester des Iso-Nitrosophenylhydroxylamins (38°). Methylester des Nitrosophenylhydroxylamins.

Nachdem die Darstellung der drei ersten Substanzen gelungen war, habe ich mir viel Mühe gegeben, auch des vierten habhaft zu werden, welcher vom *O*-Methylester des Phenylhydroxylamins aus voraussichtlich leicht zugänglich sein dürfte; allein die bisherigen Versuche zur Reindarstellung alkylirter Phenylhydroxylamine sind erfolglos gewesen[2]).

Durch Natriumamalgam wird das methylirte Iso-Nitrosophenylhydroxylamin in Phenylhydrazin, durch Zink und Essigsäure in Diazoniumacetat verwandelt; bei Anwendung von Aluminiumamalgam war es möglich, auch die erste Reductionsstufe, den Diazobenzolmethylester:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\vee}}{N}.N.OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.N{:}N.OCH_3,$$

zu fixiren. Verseifende Agentien — als solche kamen sowohl Alkalien wie Aluminiumchlorid zur Verwendung — regeneriren aus dem Ester unerwarteter Weise das Nitrosophenylhydroxylamin[3]).

Das im Folgenden ebenfalls beschriebene Nitroso-*p*-bromphenylhydroxylamin, $C_6H_4Br.N{<}^{NO}_{OH}$, welches Hr. Dr. Stiegelmann im Jahre 1896 untersucht hat, verhält sich dem nichtbromirten Nitrosamin in jeder Beziehung analog. Auch hier war — gleichviel, welche Methode der Alkylirung zur Anwendung kam — stets nur ein und derselbe Methylester zu erhalten; er erwies sich durch die Natur seiner Reductionsproducte (*p*-Bromphenylhydrazin, *p*-Bromdiazobenzolmethylester, *p*-Bromphenyldiazoniumsalz) als Sauerstoffester. Die ausserordentliche Beständigkeit desselben, welche in auffallender Weise

[1]) Bezüglich der Esterformel und ihrer Begründung vergl. Bamberger und Ekecrantz, diese Berichte 29, 2413 und 2414.

[2]) Sie werden gleichwohl fortgesetzt.

[3]) Diese Versuche sind bereits im Jahre 1896 ausgeführt worden. Hr Hantzsch hat kürzlich dieselben Beobachtungen publicirt. (Diese Berichte 31, 179).

mit der Zersetzlichkeit des *p*-bromirten Nitrosophenylhydroxylamins contrastirt, insbesondere die Unfähigkeit des Esters, die Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure abzulösen, sprechen nach meinem Dafürhalten so bestimmt gegen seine Zugehörigkeit zur Nitrosaminklasse, dass ich ihn analog dem oben erwähnten, vollkommen gleichartig reagirenden Ester als $C_6H_4Br.\underset{O}{N}.N.OCH_3$ formulire. Obwohl demnach constitutionell kein Analogon des Bromnitrosophenylhydroxylamins, lässt er sich doch durch verseifende Agentien in dieses zurückverwandeln.

Experimenteller Theil.

Bei früherer Gelegenheit sind eine Reihe von Salzen des Nitrosophenylhydroxylamins aufgeführt worden. Denselben sei nachträglich dasjenige des Phenylhydrazins hinzugefügt, welches durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und in Wasser ausgezeichnet ist; es fällt beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Säure und Basis in weissen, glänzenden, bei 109—110° schmelzenden Blättchen aus. Im offenen Gefäss mit Wasser gekocht, zersetzt es sich rasch unter Bildung von Phenylhydroxylamin, Azoxybenzol u. a.; auch bei längerem Aufbewahren (in geschlossener Röhre) verändern sich die schönen Krystalle des Salzes, indem sie allmählich in eine braunschwarze, halbölige Masse übergehen. Die von Hrn. Hindermann ausgeführte Analyse ergab:

$C_6H_5.N_2O_2H, C_6H_5.N_2H_3$. Ber. C 58.58, H 5.69, N 22.78.
Gef. » 58.60, » 5.87, » 23.10.

Das entsprechende Hydroxylaminsalz krystallisirt sofort in atlasglänzenden, weissen, (schnell erhitzt) bei 120—121° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen aus, wenn man die concentrirte wässrige Lösung des Nitrosophenylhydroxylaminkaliums mit salzsaurem Hydroxylamin vermischt.

Selbstzersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins.

Eine benzolische Lösung dieses Körpers entbindet schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Gas, welches bei ungenügendem Luftabschluss Stickstoffperoxyd enthält. 5 g Nitrosamin, in 140 g Benzol aufgenommen, hatten bei einer Durchschnittstemperatur von 10—12° in einer mit Quecksilber gefüllten Drehschmidt'schen Burette innerhalb der ersten 6 Stunden 70 ccm eines farblosen Gases entwickelt, welches sich zur Hauptsache

als Stickstoff[1]) erwies, dem ungefähr 7 pCt. Kohlendioxyd und etwa 1 pCt. Stickoxyd beigemengt waren. Ob auch Stickoxydul vorlag, wurde nicht festgestellt. Die Anwesenheit von Kohlendioxyd zeigt, wie tiefgreifend diese bei niederer Temperatur vor sich gehende Selbstzersetzung ist.

Zur Untersuchung der übrigen Reactionsproducte überliess man Lösungen von je 5 g Nitrosamin in 30 ccm natriumtrocknem Benzol bei 0—5° längere Zeit sich selbst. Die schon nach kaum einer Stunde in beträchtlicher Menge abgeschiedenen, krystallinischen Reactionsproducte wurden von Zeit zu Zeit abfiltrirt und die Mutterlaugen weiterer Zersetzung überlassen, bis kein Nitrosophenylhydroxylamin mehr nachweisbar war. Der Process war in der Regel nach 3 Tagen beendet.

Die ersten Ausscheidungen, stark explosiv, zeigten sich fast vollständig in Wasser löslich und bestanden ganz überwiegend aus Diazobenzolnitrat; dasselbe wurde als solches und in Form von Phenylazo-β-naphtol isolirt. Bei den späteren Sedimenten trat das Diazoniumsalz mehr und mehr gegenüber den in Wasser unlöslichen Producten zurück, um schliesslich den letzteren vollständig Platz zu machen. Die auf diese Weise gesammelten Fractionen wurden einer systematisch durchgeführten, abgestuften Krystallisation unter Anwendung von Alkohol, Benzol und Ligroïn unterworfen und so in vier Substanzen zerlegt von den Schmelzpunkten 216°, 222—223°, 133°, 153°, neben welchen noch Nitrosobenzol — durch Dampfdestillation unschwer zu reinigen — in nicht unbeträchtlicher Menge isolirbar war. Von den genannten Körpern tritt der vom Schmp. 216° in reichlicher Menge auf, die übrigen dagegen so untergeordnet, dass ihre Reindarstellung eine recht mühselige Operation ist. Das Hauptproduct bildet prächtig goldgelbe, seideglänzende, in Alkohol und Benzol selbst bei Siedetemperatur schwerlösliche Nadeln, welche sich spurenweis auch in kochendem Wasser lösen; die gelbe Farbe dieser Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge (Salzbildung) in ein permanganatähnliches Violet um, verblasst aber beim Abkühlen zu lichtem Weinroth (Hydrolyse des Salzes); diese wässrig-alkalische Lösung enthält nur wenig Substanz. Analyse:

[1]) Dieser Stickstoff verdankt seine Entstehung nicht etwa (oder doch jedenfalls nur in verschwindendem Maasse) dem gleichzeitig erzeugten Diazoniumnitrat, denn letzteres lässt sich ziemlich lange bei gewöhnlicher Temperatur ohne wesentliche Zersetzung aufbewahren. Ich vermuthe, dass derselbe grossentheils durch Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Ammoniak entstanden ist. Vergl. über die Bildung des Dinitrodiphenylamins zu Beginn dieser Mittheilung.

Diazobenzolnitrat liefert bei der Selbstzersetzung unter Benzol kein Dinitrodiphenylamin.

$C_{12}H_9N_3O_4$. Ber. C 55.6, H 3.4, N 16.22.
Gef. » 55.8, 55.5, » 3.7, 3.8, » 16.1, 16.0.

Ein unter Anwendung von Zink und Eisessig ausgeführter Reductionsversuch klärte die Natur der Substanz ohne weiteres auf: die entfärbte Lösung zeigte alle typischen Reactionen eines Leukindamins (Di-*p*-diamidodiphenylamins) in so unverkennbarer Weise, dass die bei 216° schmelzenden Nadeln von der Formel $C_{12}H_9N_3O_4$ nichts anderes als Diparadinitrodiphenylamin sein konnten. Ein von Hrn. Prof. Witt gütigst zur Verfügung gestelltes Präparat dieses Körpers erwies sich in der That mit dem Zersetzungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins identisch.

Damit war auch das begleitende Product vom Schmp. 222—223° entschleiert, das aus erkaltendem Eisessig in zarten, verfilzten, hellziegelrothen Nadeln krystallisirte. Es konnte seinen Eigenschaften nach nur das obigem Körper isomere *o*-*p*-Dinitrodiphenylamin sein, welches von Witt[1]) durch Nitrirung des Diphenylamins vor längerer Zeit neben dem Diparakörper erhalten worden ist. Ein directer Vergleich des Witt'schen und meines Präparates schloss jeden Zweifel an der Identität aus[2]). Ich füge der Charakteristik desselben hinzu, dass seine mittels Zink entfärbte eisessigsaure, mit Wasser verdünnte Lösung durch Nitrit im ersten Moment grün, alsbald aber hellgelb gefärbt wird, während Eisenchlorid ein Braunroth hervorruft, welches beim Erwärmen in intensives Carmoisin umschlägt. Die Farbe, mit welcher sich die Substanz in concentrirter Schwefelsäure löst, ist auffallend hell.

Das weitere Zersetzungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins, dasjenige vom Schmp. 133°, gab sich bei der Reduction als Paranitrodiphenylamin zu erkennen, denn die essigsaure, durch Zink entfärbte Lösung zeigte die charakteristischen Reactionen des *p*-Amidodiphenylamins (gegenüber Nitrit, Eisenchlorid ...) in unzweideutiger Weise. Ein nach Witt vergleichshalber dargestelltes Präparat erwies sich denn auch mit dem meinigen völlig identisch; übrigens krystallisirt dasselbe nicht in orangefarbigen (Witt, Lellmann), sondern schwefelgelben Nadeln.

Das letztgenannte Umwandlungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins vom Schmp. 153° konnte wegen Substanzmangel nicht näher untersucht und mit keiner bekannten Substanz identificirt werden.

---

[1]) Diese Berichte 11, 758: Nietzki und Witt, diese Berichte 12, 1399. Bez. der Constitution vergl. Nietzki und Baur, diese Berichte 28, 2976.

[2]) Witt giebt den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 211.5°, Lellmann (diese Berichte 15, 829) zu 219—220° an; ich fand an meinem und ebenso an einem von Hrn. Prof. Witt übersandten, von mir aus Eisessig unter Thierkohlezusatz umkrystallisirten Präparat 222—223°.

Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol oder Ligroïn in graugrünen, feinen Nädelchen, deren anfangs in Erwägung gezogene Identität mit Phenylazodiphenyl auf Grund eines directen Vergleichs mit dieser zuerst von Peter Griess dargestellten Substanz ausgeschlossen ist.

In einem einzelnen Fall[1]) fand sich neben den bisher beschriebenen Reactionsproducten in der Lösung des nitrosirten Phenylhydroxylamins noch eines vor, welches aus erkaltendem Alkohol in rothgelben glänzenden Nädelchen krystallisirte; obwohl nur in geringer Menge vorhanden, konnte es doch rein erhalten und als das Witt'sche Nitrosamin des *p*-Nitrodiphenylamins agnoscirt werden. Es zeigte alle Eigenschaften des letzteren: schmolz constant bei 130—130.5°, löste sich roth in concentrirter Salzsäure, violet in englischer Schwefelsäure und gab nach der Reduction auf Zusatz von Nitrit und Eisenchlorid die typischen Farbenerscheinungen des *p*-Amidodiphenylamins. Seine Entstehung bietet unter Berücksichtigung der aus Nitrosophenylhydroxylamin gleichzeitig entstehenden salpetrigen Säure nichts überraschendes dar.

Die bisher erwähnten Substanzen wurden aus den ersten vier Sedimenten der freiwilliger Zersetzung überlassenen Benzollösung (s. oben) gewonnen; aus dem Rückstand der schliesslich hinterbleibenden Mutterlauge[2]) liessen sich noch (neben Di-*p*-dinitrodiphenylamin und der Substanz vom Schmp. 153°) Nitrosobenzol und Phenol — letzteres in Form von Tribromphenol (Schmp. 93°) — isoliren.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die oben beschriebenen Diphenylaminabkömmlinge aus dem Nitrosophenylhydroxylamin unter Mitbetheiligung des als Lösungsmittel benutzten Benzols entstehen, wurden weitere Ansätze unter Verwendung von Toluol und von Aether gemacht. Dieselben gaben indess im Wesentlichen das gleiche Resultat wie der Benzolversuch, insofern das Hauptproduct der Reaction in jedem Falle Di-*p*-dinitrodiphenylamin war. Bemerkenswerth ist, dass bei der Selbstzersetzung der ätherischen Nitrosaminlösung nur äusserst geringe Mengen Diazobenzolnitrat zu constatiren waren.

Diazotirung des Nitrosophenylhydroxylamins.

1.6 g, gelöst in 5 g Eisessig, wurden tropfenweis bei 0° mit einer wässrigen Lösung von 0.8 g Natriumnitrit versetzt; die verdünnte und von halbölligem, Nitrosobenzol enthaltendem Harz abfiltrirte Lösung enthielt Diazobenzolnitrat, welches in Form des β-Naphtolfarbstoffs

[1]) In welchem statt Benzol Aether als Lösungsmittel verwendet wurde.

[2]) In diesen letzten Mutterlaugen sind noch (in geringer Menge) andere Substanzen vorhanden, welche später untersucht werden sollen.

isolirt wurde; von letzterem wurden 2.3 g erhalten, während sich nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung 2.87 g berechnen.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Nitrosamins Amylnitrit, so krystallisirt nach kurzer Zeit Diazobenzolnitrat aus.

So erklärt es sich, dass Diazobenzolsalz entsteht, wenn man Phenylhydroxylamin mit 2 Mol. Natriumnitrit nitrosirt.

Reduction des Nitrosophenylhydroxylamins.

2.5 g Nitrosophenylhydroxylaminkalium, in 50 ccm Wasser und 6 ccm 8-procentiger Natronlauge gelöst, wurden allmählich bei 0° mit 17.5 g Natriumamalgam (von 4 pCt.) versetzt und nach vollendeter Reduction erst direct, dann nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der erste Aetherextract lieferte annähernd 0.35 g Phenylhydrazin, der zweite 0.5 g unverändertes Nitrosamin.

Die schliesslich resultirende wässrig-saure Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen Diazoniumsalz; dasselbe wurde durch Zusatz von β-Naphtol in den entsprechenden Azofarbstoff übergeführt, dessen Gewicht sich zu 0.8 g ergab.

Da bei der beschriebenen Verarbeitungsweise nicht festzustellen ist, ob das Diazotat in der ursprünglichen Reductionslösung als normales oder als Iso-Salz vorhanden ist, wurde ein zweiter Reductionsversuch bei Gegenwart von β-Naphtol ausgeführt. (1.5 g Kaliumsalz, 1.4 g Naphtol, 40 ccm Wasser, 4 ccm doppeltnormale Natronlauge, 15 g Amalgam.) Es schied sich keine Spur Farbstoff ab; die Lösung war nach beendeter Reduction schwach bräunlichgelb und enthielt das (wieder in Form des Naphtolfarbstoffs zur Abscheidung gelangende) Isodiazotat.

Bei einem dritten Versuch wurde die durch erschöpfendes Ausäthern vom Phenylhydrazin befreite alkalische Reductionsflüssigkeit durch Zusatz von α- und β-Naphtol, Resorcin etc. auf normales Diazotat geprüft — mit durchaus negativem Erfolg; das isomere Salz fand sich wieder in reichlicher Menge vor.

Reduction des Nitroso-p-tolylhydroxylamins.

Da ich die Feststellung der Thatsache für wichtig hielt, dass bei der Reduction der Alphylnitrosohydroxylamine Isodiazotate, nicht aber zugleich deren Isomere erzeugt werden, wurde auch der in der Ueberschrift bezeichnete Körper der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen. Zur Anwendung kamen 2 g Kaliumsalz, 60 ccm Wasser, 6 ccm doppeltnormale Lauge, 16 g Amalgam. Versuchsanordnung und Aufarbeitung wie oben. Isolirt: 0.3 g *p*-Tolylhydrazin (Schmp. 65—66°)[1]),

[1]) Der Schmelzpunkt des *p*-Tolylhydrazins ist in der Literatur (diese Berichte 9, 890) etwas zu niedrig (zu 61°) angegeben.

Isodiazotoluolkalium in Form von (0.68 g) *p*-Tolylazo-β-naphtol (Schmp. 133—134°) und 0.6 g Nitrosamin (Schmp. 59°), welche sich der Reduction entzogen hatten.

Ein zweiter, bei Gegenwart von β-Naphtol und ein dritter, obigem »dritten« analog ausgeführter Versuch bewiesen, dass das in der Reductionsflüssigkeit enthaltene Diazotat ausschliesslich der Isoreihe angehört.

Oxydation des Nitrosophenylhydroxylamins.

2 g des Kaliumsalzes, unter Zusatz von etwas Soda in 25 ccm Wasser gelöst, wurden tropfenweis bei 0° mit 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt; die Farbe des letzteren verschwindet beim Umrühren momentan[1]), und der sich abscheidende Braunstein zeigt sich alsbald mit schimmernden Kryställchen von Nitrosobenzol durchsetzt. Sobald die violette Farbe nach einigem Stehen unverändert blieb, wurde filtrirt und dem rückständigen Schlamm das Nitrosobenzol mittels Chloroform entzogen; ein weiterer geringer Antheil liess sich aus der Lösung gewinnen. Unter Verbrauch von 1.5 g Kaliumpermanganat wurden insgesammt 1.15 g Nitrosobenzol isolirt, während sich 1.22 g berechnen.

Bei Wiederholung des Versuchs beschränkte man den Zusatz des Oxydationsmittels auf 1.2 g; in diesem Falle fanden sich nicht unerhebliche Mengen unveränderten Nitrosamins vor. Im Filtrat war Kaliumnitrit (nach Entfernung des Nitrosobenzols) mit aller Schärfe nachweisbar[2]).

Nach Versuchen von Frl. Köpcke wird Nitroso-*p*-bromphenylhydroxylamin durch Permanganat in analoger Weise zu *p*-Bromnitrosobenzol oxydirt.

Natriumhypochloritlösung verwandelt Nitrosophenylhydroxylaminkalium ebenfalls (bei gewöhnlicher Temperatur) in Nitrosobenzol, von welchem 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten wurden. Man setzte so lange von dem Oxydationsmittel hinzu, bis dasselbe keine weitere Abscheidung mehr hervorrief.

Methylester des Iso-Nitrosophenylhydroxylamins, $C_6H_5\underset{O}{N}.N.OCH_3$.

1. Aus Nitrosophenylhydroxylaminkalium und Jodmethyl. 6 g des ersteren und 9 g des letzteren wirkten, mit 50 ccm

[1]) Diazobenzolsaures Kalium wird dagegen von Permanganat äusserst schwer oxydirt — selbst beim Erwärmen.

[2]) Dieser Nachweis ist auch bei Gegenwart von Nitrosophenylhydroxylamin möglich, da die angesäuerten Lösungen des letzteren erst nach einigem Stehen merkbare Quantitäten salpetrige Säure enthalten.

Methylalkohol übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Nachdem innerhalb 3 Tagen vollständige Lösung erfolgt war, wurde die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand der Dampfdestillation unterworfen. Im Condensat waren Nitrosobenzol und Azobenzol — durch abgestufte Dampfdestillation trennbar — ausgeschieden, während der in der Ueberschrift bezeichnete Ester gelöst blieb und durch Aetherextraction isolirt wurde. Man erhielt 1 g[1]).

Meinem Arbeitsjournal vom Jahre 1894 entnehme ich, dass ich denselben Ester bereits zu jener Zeit und zwar »durch 4½-stündiges Erwärmen von 2 g Kaliumsalz und 3 g Jodmethyl in holzgeistiger Lösung auf dem Wasserbad« erhalten habe. Er wurde damals durch Ausäthern der vom grössten Theil des Methylalkohols befreiten und mit Wasser gefällten Lösung zunächst »als blumenartig riechendes Oel erhalten, welches allmählich zu harten glänzenden Prismen vom Schmp. 36—38° erstarrte«.

2. Aus Nitrosophenylhydroxylaminsilber und Jodmethyl (vgl. diese Berichte 30, 373). 23 g des ersteren, in 80 ccm trocknem Aether suspendirt, und 18 g des letzteren standen bei einer Temperatur von 0° bis 10° vor Licht geschützt in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Erlenmeyer. Nach 3 Tagen wurde das Filtrat der Verdunstung überlassen und der nach Formaldehyd[2]) riechende Rückstand der fractionirten Dampfdestillation unterworfen. Auf diese Weise liessen sich isoliren: Azobenzol, ein amorphes hellrothes Pulver[3]) vom Schmp. 121°, und — als Hauptproduct — der Iso-Nitrosophenylhydroxylaminmethylester, von welchem 53 pCt. der Theorie aufgefunden wurden. Er blieb grösstentheils in dem ca. 3 L betragenden Filtrat des Dampfdestillats, welches ihn nach Zusatz von Kochsalz leicht an Aether abgab. Die vom Ester befreite wässrige Lösung enthielt noch eine Substanz von merkwürdigen Eigenschaften, deren Reindarstellung leider nicht gelang. Diese Lösung erzeugt nämlich in eisessigsaurem α-Naphtylamin eine intensive, beim Kochen in Roth übergehende, blaustichige Violetfärbung. Der Träger der Farbenerscheinung kann der Lösung nicht durch Aether, Chloroform, Benzol etc., auch nicht dem Rückstand der auf dem Wasserbad zur Trockniss eingedampften Flüssigkeit durch Alkohol oder Petroläther, wohl aber durch Wasser entzogen werden; ob hier der wahre Nitrosophenylhydroxylaminester vorliegt, liess sich nicht feststellen.

---

[1]) Ausgeführt von Hrn. Dr. Stiegelmann, November 1896, ebenso der nachfolgende Versuch.

[2]) Die erste Fraction des Dampfdestillats reducirte auch Fehling's Lösung und gab mit Anilin eine weisse Trübung.

[3]) Zu wenig, um genauer untersucht werden zu können. Ausserdem scheinen noch andere Substanzen in geringer Menge zu entstehen.

3. **Aus Nitrosophenylhydroxylamin und Diazomethan.** Beide reagiren in ätherischer Lösung schon bei 0° unter lebhafter Stickstoffentwickelung. Der mit Soda und Wasser gewaschene Aetherrückstand lieferte, der Dampfdestillation unterworfen, neben Azobenzol den gesuchten Ester, welcher aus dem Filtrat des ersteren durch Aussalzen und Aetherextraction isolirt wurde. Er ist übrigens ziemlich langsam mit Wasserdampf flüchtig.

Alle drei Methoden führten zum nämlichen Körper vom Schmp. 37—38°. Der früher[1]) gegebenen Charakteristik desselben sei hinzugefügt, dass er zur Ueberschmelzung neigt, durch Einsaat eines Kryställchens aber sofort in den krystallisirten Zustand übergeführt werden kann. Er löst sich mässig schon in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in concentrirter Salzsäure, aus welcher er sich bei richtig bemessenem Mengenverhältniss auf Zusatz von wenig Wasser wieder abscheidet.

Charakteristisch ist der blumenartige Geruch, der namentlich beim Erwärmen mit Wasser hervortritt.

Reduction des methylirten Isonitrosophenylhydroxylamins.

1. **In saurer Lösung:** 0.35 g Ester wurden, in verdünnter Essigsäure gelöst, so lange portionenweis bei 0° mit Zinkstaub versetzt, als die Rothfärbung, welche eine Probe der Reductionsflüssigkeit in einer alkalischen Naphtollösung hervorrief, an Intensität noch zuzunehmen schien. Das im Zinkfiltrat vorhandene Diazoniumacetat wurde in Phenylazo-β-naphtol übergeführt.

2. **In alkalischer Lösung:** Man versetzte 1 g Ester in wässrig-alkoholischer Lösung unter Eiskühlung im Verlauf von $^3/_4$ Stunden mit 30 g 4-procentigem Natriumamalgam. Nach dieser Zeit liess sich ausser unverändertem Ester und Spuren normalen Diazotats in der Flüssigkeit Phenylhydrazin in reichlicher Menge — kein *as*-Methylphenylhydrazin — nachweisen. Die Base wurde in bekannter Weise isolirt und als solche sowie als Benzaldehydrazon (Schmp. 155°) identificirt.

3. **In neutraler Lösung:** Versetzt man eine holzgeistige Lösung des Esters unter guter Kühlung mit einer wässrigen von Ammoniumacetat und dann vorsichtig mit Zinkstaub, so entsteht zwar Diazobenzolme-

[1]) Diese Berichte 29, 2412. Behandelt man das Silbersalz von Behrend's Nitroso-β-benzylhydroxylamin mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung, so entsteht ein öliger Methylester (C 58.3 pCt., H 5.94; ber. für $C_6H_5 . CH_2 . N{<}^{NO}_{OCH_3}$: C 57.83, H 6.02), welcher Liebermann's Reaction zeigt, überhaupt viel unbeständiger ist, als die hier beschriebenen Ester und offenbar ein Nitrosamin darstellt.

thylester, derselbe wird aber unter diesen Umständen so vollständig zu Diazoniumacetat verseift, dass er unter günstigen Umständen gerade eben noch am Geruch wahrnehmbar ist. Sehr viel besser lässt sich die Reaction

$$C_6H_5.N_2O.OCH_3 \rightarrow C_6H_5.N_2.OCH_3$$

verwirklichen, wenn man etwa 0.1 g Ester in 2 ccm Aether löst, mit frisch bereitetem Aluminiumamalgam versetzt und nach Zusatz von 2 Tropfen Wasser 5 Minuten in einer Kältemischung schüttelt. Nach dieser Zeit wurde filtrirt und die schleunigst mit Chlorcalcium getrocknete Lösung in einem trocknen Luftstrom, so rasch es ging, vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Oel kuppelte äusserst intensiv mit den verschiedensten alkalischen Phenollösungen, zeigte den betäubenden, höchst penetranten Geruch[1]) der Diazoester, kurz liess keinen Zweifel über die Natur des Reductionsproductes.

Verseifung des methylirten Isonitrosophenylhydroxylamins[2]).

1. Mit methylalkoholischem Kali: 4 g Ester wurden mit 40 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kali's und 20 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit wurde der Lösung die Hälfte ihres Inhalts entnommen, um auf die Anwesenheit von Diazobenzolkalium geprüft zu werden. Es fanden sich sowohl normales, wie Iso-Diazotat, von welchen jedes in Form von Phenylazo-β-naphtol isolirt wurde. Die Menge beider ist gering.

Die andere Hälfte wurde nach zehnstündigem Sieden verarbeitet; sie lieferte neben 0.9 g unverändertem Ester 0.5 g Nitrosophenylhydroxylamin.

2. Mit Aluminiumchlorid: 7.5 g Ester wurden in 40 ccm trocknem Benzol gelöst und bei 0° mit 12 g frisch bereitetem Chloraluminium portionenweis versetzt. Nach etwa zwanzigstündigem Stehen zeigte die Lösung die empfindliche Reaction[3]) des Esters nicht mehr. Das Ungelöste — eine Aluminiumverbindung des Nitrosophenylhydroxylamins enthaltend — wurde in ätherischer Suspension mit Natronlauge zersetzt; die Benzollösung hinterliess einen Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Alkalien ebenfalls Nitrosophenylhydroxylamin lieferte, von welchem im Ganzen 3 g in Form des reinen Kaliumsalzes isolirt werden konnten.

[1]) Diese Berichte 28, 228.

[2]) Ausgeführt von Hrn. Ekeorantz im Sommer 1896, wiederholt von Hrn. Dr. Stiegelmann im December 1896. Letzterer hat auch (im gleichen Jahr) den Aluminiumchloridversuch angestellt.

[3]) Diese Berichte 29, 2413 (Fussnote).

Nitroso-*p*-Bromphenylhydroxylamin, $C_6H_4Br.N\begin{smallmatrix}NO\\OH\end{smallmatrix}$[1]).

3 g *p*-Bromphenylhydroxylamin, gelöst in 10 ccm Alkohol, wurden mit 16 ccm normaler Salzsäure und darauf unter Eiskühlung mit der wässrigen Lösung von 1.1 g Natriumnitrit tropfenweis versetzt; der rasch abgesaugte, mit Eiswasser gewaschene und auf Thon getrocknete Krystallbrei ist fast reines Nitrosamin. Ausbeute annähernd die theoretisch geforderte.

Krystallisirt aus hochsiedendem Ligroïn beim Erkalten in weissen glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 81—82°; verhält sich im Allgemeinen wie das bromfreie Analogon, zeigt insbesondere dessen Zersetzlichkeit, weshalb beim Umkrystallisiren — man nehme dazu nur kleine Mengen — Vorsicht geboten ist[2]). Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2H$. Ber. N 12.90. Gef. 12.93.

Kaliumsalz: Schneeweisse Nadeln, auf Zusatz von methylalkoholischem Kali zum Nitrosamin ausfallend; ziemlich leicht in Wasser, etwas in Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2\dot{K}$. Ber. K 15.29. Gef. 15.19.

Silbersalz: Weisse krystallinische Fällung, entwickelt mit Wasser gekocht unter Dunkelfärbung den Geruch des Bromnitrosobenzols. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2Ag$. Ber. Ag 33.33. Gef. 33.66.

Methylester des Iso-p-Bromphenylhydroxylaminnitrosamins,

$$C_6H_4Br.\underset{\underset{O}{\|}}{N}.N.OCH_3.$$

1. **Aus dem Silbersalz des Nitrosamins und Jodmethyl:** Ausführung des Versuchs wie oben beim nichtbromirten Ester beschrieben. Die Ausbeute wechselte je nach der verwendeten Substanzmenge; einmal betrug sie 30 pCt., ein anderes Mal 47 pCt. der theoretischen. Auch hier wurde der Ester durch Dampfdestillation gereinigt. Im Destillat fand sich wieder jener eigenthümliche, der wässrigen Lösung durch Aether nicht entziehbare Körper, welcher die Eigenthümlichkeit zeigt, eisessigsaures α-Naphtylamin blauviolet zu

[1]) Dies und das Folgende nach Versuchen von Hrn. Dr. Stiegelmann. Ueber Darstellung des *p*-Bromphenylhydroxylamins vgl. dessen Dissertation. Strassburg 1896.

[2]) Einmal zersetzten sich die aus Ligroïn erhaltenen Krystalle schon beim Trocknen auf Thon unter Entwickelung von nitrosen Gasen und Geruch nach *p*-Bromnitrosobenzol. Erhitzt man die Ligroïnlösung zum Sieden, so tritt plötzlich heftige Reaction (Aufwallen) ein, es entweichen salpetrige Dämpfe und aus der Lösung lassen sich Bromnitrosobenzol und *p-p*-Dibromazobenzol isoliren. Diese Zersetzung wurde übrigens nicht eingehender studirt.

färben. Im Destillationsrückstand verblieb eine aus Eisessig oder Alkohol in orangegefärbten Blättern vom Schmp. 188° krystallisirende (nicht untersuchte) Substanz.

2. Aus dem Nitrosamin und Diazomethan: Man lässt die ätherische Lösung beider unter anfänglicher Eiskühlung bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung stehen und filtrirt alsdann die inzwischen ausgeschiedenen Krystalle — *p-p*-Dibromazobenzol — ab; die ätherische, mit Soda gewaschene Lösung hinterlässt ein Gemisch des Azokörpers und des Methylesters, welchem letzterer durch Dampfdestillation leicht entzogen werden kann. Ausbeute 38 pCt. der theoretischen.

Der nach einer dieser beiden Methoden erhaltene Ester bildet weisse, glasglänzende, langsam mit Dampf sich verflüchtigende, schwach blumenartig riechende Nadeln vom Schmp. 84.5—85.5°, welche sich in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroïn) leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ebenfalls auf und scheidet ihn auf Wasserzusatz unverändert ab. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O.OCH_3$. Ber. C 36.36, H 3.03.
Gef. » 36.03, » 3.28.

An Beständigkeit wetteifert er mit dem von Ekecrantz und mir beschriebenen Ester; beispielsweise sei erwähnt, dass er aus der kochenden Lösung von Bichromat in Schwefelsäure unverändert auskrystallisirt. Eisessigsaures *α*-Naphtylamin färbt er nicht; erst auf Zusatz von Zinkstaub entwickelt sich als Folge der Reduction zu Diazoniumsalz das bekannte Violetroth. Liebermann's Reaction zeigt er nicht.

Reduction des methylirten Iso-p-Bromphenylhydroxylaminnitrosamins.

1. In alkalischer Lösung: 4 g, gelöst in 75 ccm Alkohol, wurden unter Kühlung allmählich mit 100 g vierprocentigem Natriumamalgam versetzt. Aus der Lösung liessen sich ausser 3 g unverändertem Ester 0.6 g *p*-Bromphenylhydrazin vom constanten Schmp. 106° isoliren. Nebenbei entsteht spurenweis Diazotat.

2. In neutraler Lösung: Auch hier konnte (bei analogem Verfahren wie oben) unter Anwendung von Aluminiumamalgam die Ueberführung in den betäubend riechenden, mit alkalischen Naphtollösungen intensiv kuppelnden *p*-Bromdiazobenzolester bewerkstelligt werden.

Die Verseifung des methylirten Iso-p-bromphenylhydroxylaminnitrosamins führt zur Rückbildung des Nitrosamins unter gleichzeitiger Entstehung geringer Mengen von normalem und Iso-Bromdiazobenzolkalium;

letztere beiden wurden als Bromphenylazo-β-naphtol zur Abscheidung gebracht. Zu dem Versuch dienten 3 g Ester, 35 ccm methylalkoholisches Kali von 25 pCt. und 15 ccm Wasser. Während 2 g Ester unverändert blieben, liessen sich nach fünfstündigem Kochen annähernd 0.5 g p-Bromphenylnitrosohydroxylaminkalium isoliren.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

---

109. A. Lipp: Ueber Pyrrolin- und Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrirte Pyridin- und über Piperidin-Derivate.

(Eingegangen am 11. März.)

Nachdem ich gefunden hatte, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromür des Acetobutylalkohols Tetrahydro-α-picolin entsteht, machte ich den gleichen Versuch mit dem Bromür des Acetopropylalkohols und theilte in diesen Berichten 19, 2843 mit, dass hierbei ein entsprechendes Pyrrolderivat sich bilde. Hierauf liess ich dann auf das erstere Bromür verschiedene Amine einwirken, reducirte die hierbei entstandenen Basen mit Zinn und Salzsäure, prüfte auch das Verhalten der nicht reducirten Verbindungen zu Formaldehyd und bemerkte sowohl in diesen Berichten 25, 2192, als auch in Ann. d. Chem. 289, 178, dass sich das Brompropylmethylketon ganz ähnlich verhalte, wie ich später beschreiben werde.

Es konnte demnach kein Zweifel bestehen, dass ich damit beschäftigt sei, die analogen Versuche, welche mit dem Bromür des Acetobutylalkohols angestellt wurden, auch mit dem des Acetopropylalkohols durchzuführen und zum Abschluss zu bringen. Dessenungeachtet hat Hr. Hielscher in dem Breslauer Universitätslaboratorium, wie aus dem 3. Heft dieser Berichte, S. 277, zu ersehen ist, Ammoniak und Methylamin mit dem Bromür des Acetopropylalkohols zur Einwirkung gebracht und das im letzteren Fall entstandene Product mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Hielscher hat also die von mir in Aussicht gestellten Versuche gemäss den gleichfalls von mir aufgefundenen Reactionen mit einem Ausgangsproduct durchgeführt, das ich zuerst darstellen lehrte. Es wird daher begreiflich erscheinen, wenn ich über dieses Vorgehen mein höchstes Erstaunen zum Ausdruck bringe.

Auf die einzelnen Angaben des Hrn. Hielscher, die ich in manchen Punkten zu berichtigen habe, werde ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Ferner hat Ladenburg (3. Heft dieser Berichte, 286) die oben erwähnte und vor kurzer Zeit von mir ausführlich beschriebene Re-

action des Brombutylmethylketons mit verschiedenen Aminen, sowie das von mir beobachtete Verhalten des hierbei gewonnenen *N*-Methyl-α-Pipecoleïns zu Formaldehyd[1]) von mehreren seiner Schüler benutzen lassen, um homologe Verbindungen darzustellen.

Angesichts dieses befremdenden, bisher nicht üblichen Vorgehens in den eben angeführten beiden Fällen darf ich wohl den Wunsch aussprechen, dass mir der weitere Ausbau meines Arbeitsgebietes ungestört überlassen werde, besonders auch das Studium des Verhaltens der nach meiner Methode gewinnbaren Homologen des *N*-Methyl-α-Pipecoleïns und α-methylirten Pyrrolins zu Aldehyden. Dazu möchte ich noch bemerken, dass ich auch Bromüre anderer Ketoalkohole, die ich nach meinem Verfahren darstellte, in den Kreis der Untersuchung gezogen habe.

Auf die übrigen Punkte in Ladenburg's Abhandlung »Isomerien in der Piperidinreihe« werde ich seiner Zeit erwidern.

In einer weiteren Abhandlung »Zur Kenntniss des *N*-Methylpipecolins« im 3. Heft dieser Berichte, 291, schreibt Ladenburg: »Da ich nun bei einer Darstellung des *N*-Methylpipecolins nach meiner Methode, d. h. durch Reduction des Picolins und Methylirung mittelst methylschwefelsaurem Kalium, wobei die nicht methylirte Base als Nitrosamin entfernt wird, eine Base erhalten hatte, die in ihren Eigenschaften nicht unwesentlich abwich von den Angaben Lipp's, der diese Base aus Acetobutylalkohol und Methylamin und darauf folgende Reduction gewonnen hatte, so sah ich mich veranlasst, die Base nach den verschiedenen Methoden darzustellen und die Eigenschaften zu vergleichen, wodurch die Identität derselben nachgewiesen wurde.«

Darnach hat es den Anschein, als hätte ich die Base nur aus dem Acetobutylalkohol dargestellt; allein dies entspricht nicht den Thatsachen, und man hätte erwarten sollen, dass dieselben von Ladenburg etwas genauer citirt werden.

Wie sowohl in diesen Berichte **25**, 2195, als auch in den Ann. d. Chem. **289**, 232 mitgetheilt, stellte ich das *N*-Methylpipecolin zum Vergleich auch aus reinem α-Picolin dar. Die hierbei erhaltenen Basen stimmten sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Salzen völlig mit einander überein, besonders auch in den Schmelzpunkten der letzteren.

Diese Thatsache liefert wohl den sichersten Beweis für die Reinheit der nach verschiedenen Methoden dargestellten Base. Ferner war damit die Identität der aus Acetobutylalkohol und α-Picolin erhaltenen Verbindung festgestellt, wie sie Ladenburg in oben erwähnter Abhandlung bestätigt.

---

[1]) Ann. d. Chem. **289**, 173; **294**, 135.

Wenn Ladenburg noch einige Unterschiede in seinen und meinen Beobachtungen hervorhebt, so scheinen mir diese nicht recht ausschlaggebend zu sein, da sie sich besonders auf Verbindungen mit unscharfem Schmelzpunkte beziehen, während bei dem glattschmelzenden Zinnchlorürdoppelsalz völlige Uebereinstimmung constatirt wurde.

Vom Pikrat giebt Ladenburg den Schmelzpunkt bei 235—236°, ich dagegen bei 240—241° an; ich bemerkte aber dazu, dass schon von 235° an ein Zusammensintern eintritt.

Das Goldsalz schmilzt nach Ladenburg bei 199—201°, nach mir bei 215—216°, fängt aber nach meinen Beobachtungen schon bei 210° an zusammenzusintern.

Etwas glatter schmilzt das Platinsalz und zwar sowohl von der Base aus Acetobutylalkohol, als auch aus α-Picolin übereinstimmend bei 194—195°.

München, techn. Hochschule, den 9. März 1898.

---

110. A. Partheil und Th. Schumacher: Einwirkung primärer, secundärer und tertiärer Basen auf o-Xylylenbromid.

(Eingegangen am 23. März.)

Im Verfolg von Untersuchungen, welche bezweckten, den Umfang der Geltung der Kleine'schen Regel[1]) festzustellen, dass nämlich die directe Additionsfähigkeit der tertiären Amine der Fettreihe an Dibromsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe bedingt sei durch das Vorhandensein zweier $.CH_2Br$-Gruppen, haben wir unter Anderem auch das o-Xylylenbromid in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen. Da bisher nur wenige Arbeiten über die Einwirkung von Basen auf o-Xylylenbromid vorlagen, haben wir auch secundäre und primäre Amine mit demselben in Reaction versetzt. Die den gleichen Gegenstand betreffende Abhandlung von M. Scholtz[2]) veranlasst uns, die hierbei von uns erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen, da wir glauben, dass dieselben eine vielleicht erwünschte Ergänzung jener Arbeit bilden.

Die Einwirkung von Anilin auf o-Xylylenbromid ist bereits von Leser[3]) studirt worden. Er erhielt dabei das o-Xylylendianilid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.NH.C_6H_5 \\ CH_2.NH.C_6H_5 \end{matrix}$, welches bei 172° schmilzt, wäh-

[1]) G. Kleine, Inaugural-Dissert. Marburg, 1893, S. 70.
[2]) Diese Berichte 31, 414. [3]) Diese Berichte 17, 1825.

rend unter den von Scholtz gewählten Bedingungen das bei 165° schmelzende *N*-Phenyl-Dihydroisindol, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>N.C_6H_5$, entsteht. Wir haben, nach den Angaben Leser's arbeitend, den bei 172° schmelzenden Körper ebenfalls erhalten, haben denselben aber seiner Zeit nicht analysirt, was jetzt freilich nöthig sein wird. Denn, wenn das Anilin unter verschiedenen Versuchsbedingungen in verschiedenem Sinne mit *o*-Xylylenbromid reagirt, so wird man dasselbe auch bei den übrigen von Scholtz untersuchten Basen voraussetzen dürfen.

Das *o*-Toluidin hat uns freilich, im Rohr mit *o*-Xylylenbromid und Alkohol auf 100° erhitzt, dasselbe Xylylendi-*o*-toluidid geliefert, welches Scholtz in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt.

Die dem *p*-Anisidinderivat entsprechende *p*-Phenetidinverbindung, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>N.C_6H_4.OC_2H_5$, schmilzt bei 204—205°. Es sind weisse, atlasglänzende Krystallblättchen, die selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind.

Während Scholtz das Xylylenpiperidoniumbromid, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>\underset{Br}{N}=C_5H_{10}$, in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, stellten wir diesen Körper dar, indem wir die beiden Componenten im Rohr bei 100° in alkoholischer Lösung auf einander einwirken liessen. Den Schmelzpunkt[1]) des Goldsalzes fanden wir bei 118°, das Platinsalz schmilzt bei 227° unter Verkohlung. Das in farblosen Nadeln krystallisirende Quecksilberchloriddoppelsalz zeigte den Schmp. 185°.

Das Xylylendipiperidyl, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2.N:C_5H_{10}\\CH_2.N:C_5H_{10}\end{smallmatrix}$, gewann Scholtz durch Erhitzen des Xylylenpiperidoniumbromids mit Piperidin auf 200°; wir erhielten die Verbindung, indem wir wässrige Piperidinlösung auf *o*-Xylylenbromid bei Zimmertemperatur einwirken liessen. In dem Maasse, wie hierbei das Bromid in Lösung geht, scheidet sich auf der Oberfläche der wässrigen Lösung das Xylylendipiperidyl ab. Sein Platinsalz schmolz bei 247—248° unter Schwärzung, das Goldsalz bei 208—209°. Es liefert ferner ein Pikrat, welches sich bei 225° bräunt und bei 227° unter Zersetzung schmilzt.

Den Schmelzpunkt des Xylylendiäthylammonium-Goldchlorids fanden wir bei 118°, den des Platinsalzes, ebenso wie Scholtz, bei 225°.

[1]) Sämmtliche Schmelzpunkte sind mit dem Roth'schen Apparat bestimmt.

Ferner liessen wir in alkoholischer Lösung Methylanilin auf *o*-Xylylenbromid einwirken, wobei wir ebenfalls die Bildung von Xylylen-di-methylphenylamin, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$, beobachteten.

Die Annahme von Scholtz, dass tertiäre Amine nur unter Bildung von Diammoniumverbindungen auf *o*-Xylylenbromid einwirken könnten, vermögen wir nicht zu bestätigen. Zunächst ist es uns nicht gelungen, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen Dimethylanilin mit *o*-Xylylenbromid reagirt. Stets konnten aus dem Reactionsproduct beide Körper unverändert wiedergewonnen werden.

Mit Trimethylamin erhielten wir das Xylylen-di-trimethylammoniumbromid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . \overset{Br}{\dot{N}}(CH_3)_3 \\ CH_2 . \underset{Br}{\dot{N}}(CH_3)_3 \end{matrix}$, durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung mit Aether in farblosen Prismen, welche bei 207—208° schmolzen. Das Platinsalz, $C_8H_8[N(CH_3)_3]_2PtCl_6 + {}^1/_2 H_2O$, bildet lange, dünne, sehr zerbrechliche Nadeln von orangerother Farbe, welche bei 253° unter Schwärzung aufschäumen. Die dünnen, gelben Nadeln des Goldsalzes schmelzen bei 249—250°. Das Quecksilbersalz, $C_8H_8[N(CH_3)_3Cl]_2HgCl_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, derben, farblosen Nadeln, Schmp. 179—180°.

Mit Triäthylamin in alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° erhitzt, lieferte das *o*-Xylylenbromid das Di-Triäthylammoniumbromid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . \overset{Br}{\dot{N}} . (C_2H_5)_3 \\ CH_2 . \underset{Br}{\dot{N}} . (C_2H_5)_3 \end{matrix}$. Wurde aber im Kölbchen nur bis zur Lösung des Bromids erwärmt, so war das Mono-Triäthylammoniumbromid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . \overset{Br}{\dot{N}}(C_2H_5)_3 \\ CH_2 . Br \end{matrix}$, entstanden. In analoger Weise erhielt Roth[1]) aus dem Trimethylenbromid durch Einwirkung von Trimethylamin das Hexamethyltrimethylendiaminbromid, $\begin{matrix} C_3H_6 \\ (CH_3)_6 \end{matrix} > N_2Br_2$, während Weiss[2]) aus denselben Körpern zu dem Trimethylamintrimethylenbromid, $(CH_3)_3\underset{Br}{\dot{N}} . C_3H_6Br$, gelangte.

---

[1]) Diese Berichte 14, 1351.

[2]) J. Weiss, Inaug.-Dissert. Erlangen, 1887.

Das Xylylen-di-triäthylammoniumplatinchlorid ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Durch directe Fällung erhalten, schmilzt es unter Zersetzung bei 237—238°.

Das Goldsalz der Monotriäthylaminverbindung schmilzt bei 115—116°. Ausführliches über die vorstehend beschriebenen Reactionen, sowie über die Einwirkung einer Anzahl von Alkaloïden auf das o-Xylylenbromid werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

Bonn, den 19. März 1898.

---

111. A. Partheil und E. Amort: Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

(Eingegangen am 23. März.)

Bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung entsteht zuerst ein gelb gefärbter Niederschlag, welcher nach Franceschi[1]) die Zusammensetzung $AsH(HgCl)_2$ besitzt.

$$2HgCl_2 + AsH_3 = 2HCl + AsH(HgCl)_2.$$

Setzt man das Einleiten des Arsenwasserstoffs in die durch die ausgeschiedene gelbe Verbindung trübe Lösung des Quecksilberchlorids weiter fort, so nimmt der Niederschlag eine braune Farbe an. H. Rose[2]) hat diesen braunen Körper analysirt und ihm die Formel $AsHg_2Cl + HgCl_2$ zuerteilt. Zu demselben Ergebnis gelangte Lohmann[3]). Er stellt für die Bildung des braunen Niederschlages die Umsetzungsgleichung:

$$AsH_3 + 3\,HgCl_2 = 3\,HCl + AsHg_3Cl_3$$

auf.

Man wird nicht fehlgreifen, wenn man den gelben Körper auffasst als Arsenwasserstoff, in welchem zwei Wasserstoffatome, den braunen aber als Arsenwasserstoff, in welchem alle drei Wasserstoffatome durch — HgCl-Gruppen ersetzt sind:

$$As\begin{cases}H\\HgCl\\HgCl\end{cases};\qquad As\begin{cases}HgCl\\HgCl\\HgCl\end{cases}.$$

Eine Reihe von Versuchen, auch das noch unbekannte Glied AsH_2HgCl darzustellen, in welchem nur ein Wasserstoffatom des Arsen-

---

[1]) L'Orosi 13, 289. [2]) Poggend. Ann. 51, 423.
[3]) Pharmaceutische Zeitg. 1891, No. 95 und 96.

wasserstoffes durch HgCl substituirt ist, führten zu keinem Ergebniss.

Dagegen fanden wir, dass die Einwirkung des Arsenwasserstoffes auf das Quecksilberchlorid mit der Bildung des braunen $As(HgCl)_3$ noch nicht zu Ende geführt ist. Vielmehr tritt bei fortgesetztem Einleiten Schwärzung des Niederschlages ein, wobei sich folgender Process abspielt:

$$As(HgCl)_3 + AsH_3 = 3HCl + As_2Hg_3.$$

Sieht man von der intermediären Bildung der gelben und braunen Verbindung ab, so lässt sich die Bildung des As_2Hg_3 aus Quecksilberchlorid und Arsenwasserstoff durch die Gleichung:

$$2\,AsH_3 + 3\,HgCl_2 = 6\,HCl + As_2Hg_3$$

ausdrücken.

Beispielsweise wurden 2.71 g Quecksilberchlorid in 270 g Alkohol von 96 pCt. gelöst und die Lösung mit Arsenwasserstoff behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst gelb, dann schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich weiterhin bräunte und schliesslich schwärzte. Wenn die Umsetzung völlig beendet ist, setzt sich der Niederschlag schnell als schweres Pulver zu Boden. Das alkoholische Filtrat ist frei von Quecksilber, enthält aber die nach obiger Gleichung geforderte Menge Salzsäure.

Berechnet wurden zur Titration 20 ccm norm. Natronlauge.
verbraucht » » » 19.9 » » »

Die Analyse des schwarzen Niederschlages ergab, dass derselbe aus 0.5044 g Arsen und aus 1.97 g Quecksilber bestand, während obige Gleichung 0.5 g Arsen und 2 g Quecksilber erwarten lässt. Das Atomverhältnis von Quecksilber und Arsen in diesem Niederschlag lässt sich also durch As_2Hg_3 ausdrücken. Wir müssen es indessen dahingestellt sein lassen, ob der schwarze Körper eine Verbindung oder nur in Gemisch von Arsen und Quecksilber ist. Das Verhalten gegen Jodalkyle spricht freilich gegen letztere Auffassung.

Bonn, den 20. März 1898.

112. A. Partheil und E. Amort: Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

(Eingegangen am 23. März.)

Das durch erschöpfende Behandlung einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung mit Arsenwasserstoff (vergl. die vorstehende Abhandlung) erhaltene Arsenquecksilber wurde mit dem doppelten Gewicht Alkyljodid im Rohr auf 180° erhitzt. Die hierbei stattfindende Reaction ist noch nicht in allen Einzelheiten erforscht, das Hauptproduct ist indessen das Quecksilberjodiddoppelsalz des betreffenden Hexaalkyldiarsoniumjodids. Chlorsilber führt diese Verbindungen in die Quecksilberchloriddoppelsalze der Hexaalkyldiarsoniumjodide über. Feuchtes Silberoxyd scheidet aus der Quecksilberjodiddoppelverbindung das freie Hexaalkyldiarsoniumhydroxyd ab. Man erhält so eine stark alkalisch reagirende Lösung der Base, welche durch ihre Salze charakterisirt werden konnte. Die Base ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden. Bei der Destillation der Propylbase im Vacuum tritt Zersetzung ein. Das Destillat reagirt neutral und scheidet Krystalle ab, die als Propylkakodylsäure erkannt wurden.

Wir haben die Reaction mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butyl-Jodid durchgeführt.

Hexamethyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,

$$As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2,$$

bildet gelbe Krystallblättchen, welche bei 184° schmelzen.

Das Jodid selbst, $As_2(CH_3)_6J_2$, bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle und schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $As_2(CH_3)_6Cl_2 + 2HgCl_2$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 211°.

Das Platinsalz, $As_2(CH_3)_6Cl_2 + PtCl_4$, bildet gelbe Krystalle, welche sich bei 245° schwärzen, aber bei 255° noch nicht schmolzen.

Hexaäthyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,

$$As_2(C_2H_5)_6J_2 + 2HgJ_2,$$

krystallisirt in gelben, unregelmässig ausgebildeten Nadeln. Schmp. 112°. Das Chlorid, $As_2(C_2H_5)_6Cl_2$, bildet zerfliessliche Nadeln. Das Jodid, $As_2(C_2H_5)_6J_2$, erhielten wir in weissen Nadeln, welche bei 162° unter Zersetzung schmolzen. Das Quecksilbersalz, $As_2(C_2H_5)_6Cl_2 + 2HgCl_2$, bildet bei 137° schmelzende weisse Nadeln, das Platinsalz, $As_2(C_2H_5)_6PtCl_4$, gelbe, bei 237° schmelzende Krystalle.

Hexapropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,
$As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2\,HgJ_2$,

bildet schöne, lange, gelbgefärbte Nadeln, die häufig zu federbartähnlichen Büscheln gruppirt sind und bei 120° schmelzen. Chlorsilber führt dieses Salz in die Quecksilberchloridverbindung des Hexapropyldiarsoniumjodids, $As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2\,HgCl_2$, über, welches in weissen, atlasglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Silberoxyd wird die Diarsoniumbase abgeschieden. Die aus 0.143 g Substanz abgeschiedene Lösung der Base, $As_2(C_3H_7)_6(OH)_2$, gebrauchte zur Sättigung 3.6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, während die Theorie 3.595 ccm verlangt. Das Jodid, $As_2(C_3H_7)_6J_2$, bildet weisse, bei 150° unter Zersetzung schmelzende, hygroskopische Krystalle. Auch das Oxalat und das Chlorid konnten als krystallinische Massen gewonnen werden, wurden aber ihrer Leichtlöslichkeit, bezüglich Hygroskopicität halber nicht analysenrein erhalten. Das Chlorid lieferte mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 + 2\,HgCl_2$, in schönen, langen, bei 169° schmelzenden Krystallnadeln, sowie ein Platinsalz, $As_2(C_3H_7)_6PtCl_6$, welches aus heisser concentrirter Lösung in gelben Blättchen, beim langsamen Verdunsten verdünnter Lösungen im Vacuum in rothgelben Säulen krystallisirte, die bei 189° schmolzen. Die Platinbestimmung dieses Salzes konnte nicht direct ausgeführt werden, da das Salz beim Erhitzen sehr stark kletterte. Das Salz wurde deshalb durch Glühen mit Natriumcarbonat im Rohr analysirt.

Hexaisopropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,
$As_2(C_3H_7)_6J_2 + 2\,HgJ_2$,

krystallisirt in gelblich weissen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Das Jodid, $As_2(C_3H_7)_6J_2$, bildet nadelförmige, weisse Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösen und bei 150° unter Bräunung schmelzen. Das Chlorid ist sehr hygroskopisch; es bildet ein in weissen Nadeln krystallisirendes Quecksilbersalz, $As_2(C_3H_7)_6Cl_2 + 2\,HgCl_2$, welches in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich ist und bei 171° schmilzt. Das Platinsalz, $As_2(C_3H_7)_6PtCl_6$, bildet gelbe Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Schmp. 211°.

Hexabutyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,
$As_2(C_4H_9)_6J_2 + 2\,HgJ_2$,

bildet gelbe nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 109°. Das Jodid, $As_2(C_4H_9)_6J_2$, bildet farblose, sehr leicht lösliche Nadeln, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid bildet farblose, hygroskopische Krystalle. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu seiner Lösung scheidet sich die Doppelverbindung in öligen Tropfen ab, die weder aus Wasser, noch aus Al-

kohol krystallisirt erhalten werden konnten. Das Platindoppelsalz, $As_2(C_4H_9)_6PtCl_6$, bildet gelbe Krystalle. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und schmilzt bei 147°.

Wir gedenken demnächst anderen Ortes ausführlicher unsere Untersuchungen über die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen zu veröffentlichen und beabsichtigen uns auch weiterhin mit dem Studium derselben zu beschäftigen.

Bonn, den 21. März 1898.

---

113. Julius Hesse: Ueber einige Abkömmlinge des Brenzcatechins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Nachdem durch Einwirkung von Monochloracetal auf Alkaliverbindungen der Phenole bezw. durch Behandlung der dabei entstehenden Producte zahlreiche interessante Körper der Cumaronreihe [1]) zugänglich gemacht waren, lag es nahe, die Einwirkung des zweifach chlorirten Acetals auf Phenole zu untersuchen. Während diese Versuche bei Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Oxyhydrochinon und Pyrogallol erfolglos blieben, gelang es bei Anwendung von Brenzcatechin zu Furanderivaten zu kommen.

Lässt man auf Brenzcatechindinatrium, in Aethylalkohol suspendirt, Dichloracetal unter 16-stündigem Erhitzen auf ca. 200° im geschlossenen Rohr einwirken, so lässt sich aus dem schwarzgrünen Reactionsproduct, ausser unverändertem Ausgangsmaterial und viel Harz, ein alkalilösliches Oel gewinnen, welchem die Formel

$$C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}HC{-}CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

zukommt. Es ist demnach ein substituirtes Orthoglyoxal,

$$^{OH}_{OH}{>}HC{-}CH{<}^{OH}_{OH}.$$

1.2-Phenylen-diäthyl-Orthoglyoxal,

eine wasserhelle dicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1252 bei 14°. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzlich, siedet dieselbe bei einem Barometerstand von 22 mm bei 150° (unc.); concen-

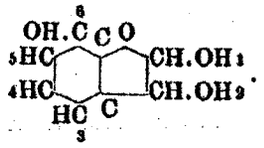
[1]) Hesse, diese Berichte 30, S. 1438. Stoermer, diese Berichte 30, S. 1700 ff.

trirte Schwefelsäure verharzt die Substanz und ruft eine intensive rothviolette Färbung hervor; sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure versetzt, giebt die Substanz ein Nitroproduct von gelber Farbe, um 125° unter Zersetzung schmelzend, welches jedoch nicht völlig gereinigt werden konnte und trotz zahlreicher Analysen keine passenden Resultate gab.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.29, H 7.14.
Gef. » 64.01, » 6.85.

1.2.6-Trioxyhydrocumaron.

Kocht man 1.2-Phenylendiäthylorthoglyoxal mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden, so werden die Aethylgruppen abgespalten und es entsteht ein Körper, dem die Formel $C_8H_8O_4$ zukommt. Nach Bildungsweise und Eigenschaften ist derselbe folgendermaassen constituirt:



Die Bezeichnung 1.2.6-Trioxyhydrocumaron ist nach der von Stoermer vorgeschlagenen Nomenclatur[1]) gewählt. Treibt man unverändertes Acetal und den entstandenen Alkohol mit Wasserdämpfen ab, so scheidet sich der Körper je nach der Concentration bei langsamem Erkalten in langen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln oder in kleinen gelblichen Krystallen vom Schmp. 131° ab.

Hr. Zirngiebl hatte die Güte, im hiesigen mineralogischen Institut die Krystalle zu messen. Seiner diesbezüglichen Mittheilung ist Folgendes zu entnehmen:

»Krystallsystem: Monoklin hol.

$$a : b : c = 2.218 : 1 : 3.564$$
$$\beta = 120^0 14'$$

Beobachtete Formen:

$$c\{001\};\ m\{110\};\ s\{\bar{1}01\};\ a\{100\}.$$

Die äusserst kleinen, schwach gelblichen Krystalle sind nach der Basis tafelig und zeigen meist nur diese mit dem Prisma. Manche zeigen eine Andeutung des Orthopinacoïds, einige das Hemidoma mit sehr spiegelnden Flächen. Die Messungen wurden mit Ocular δ des Fuess-

[1]) Stoermer, Ueber Synthesen in der Cumaronreihe (Habilit.-Schrift Rostock) S. 27 ff.

schen Goniometers ausgeführt und zeigten eine starke Störung in der parallelen Ausbildung der Gegenflächen.

Kanten	Mittel	Zahl der Kanten	Berechnet
$mc = \{110\} : \{001\}$	$= 76^0 32'$	(12)	—
$mm = \{110\} : \{\bar{1}10\}$	$= 55^0\ 4'$	(8)	—
$cs = \{001\} : \{\bar{1}01\}$	$= 82^0 10'$	(4)	—
$ms = \{\bar{1}10\} : \{\bar{1}01\}$	$= 68^0 34'$	(8)	$68^0 38'$

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ undeutlich. Die Krystalle sind sehr spröde. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Auf der Basis tritt eine Axe aus, nach vorn geneigt. Dispersion stark, Doppelbrechung sehr stark.«

Der Körper ist in Alkalien, sowie in heissem Wasser und Toluol, ferner in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr schwer in Eisessig und Benzol. Sowohl die wässrige wie die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, ähnlich der Salicylsäure. Concentrirte Schwefelsäure verharzt nicht; ein Pikrat wurde nicht erhalten.

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. I. » 57.11, » 5.24.
» II. » 57.07, » 5.15.

Die Molekulargewichtsbestimmung, mittels der Beckmann'schen Siedemethode mit Aether ausgeführt, ergab M 166, berechnet M 168.

Es gelang auf keine Weise, die Zwischenproducte bei obiger Reaction, die Aldehyde, $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}CH.CHO$ und $\underset{(1)}{OH}.C_6H_4.\underset{(2)}{O}.\overset{OH}{C}H.CHO$ nachzuweisen oder gar zu isoliren. Um etwa vorhandenen oder durch Aufspaltung des Furanrings sich zurückbildenden Aldehyd in das Hydrazon überzuführen, wurde das 1.2.6-Trioxyhydrocumaron mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° 12 Stunden lang erhitzt und sodann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung enthielt reines Furanderivat und unverändertes Phenylhydrazin, während ein in Aether und Wasser unlöslicher stickstofffreier Körper gebildet war, der aus Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisirte; Schmp. 189°. Derselbe zeigt in alkoholischer Lösung keine Reaction mit Eisenchlorid, woraus eigentlich zu entnehmen wäre, dass das Phenolhydroxyl nicht mehr existirt.

Doch zeigt auch der von Einhorn und Lindenberg[1]) dargestellte Brenzkatechinmonokohlensäureäthyläther mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Demnach kann diese Reaction nicht entscheidend sein. Da im Rohr Wasser nachzuweisen war, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Hydroxylgruppen des Furanrings ein Molekül Wasser abgespalten haben. Doch konnte weder diese Frage noch die Molekulargrösse aufgeklärt werden, da die Substanz sich nur in geringer Ausbeute gebildet hatte. Es wurde versucht, das Phenylhydrazin durch andere Substanzen zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg.

$C_8H_6O_3$. Ber. C 64.00, H 4.00.
Gef. » 64.51, » 4.68.

Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, Hrn. Prof. Wilhelm Königs für die liebenswürdigen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, auf's Wärmste zu danken.

114. Robert Schiff: Ueber die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen.

(Eingegangen am 25. März.)

Vor wenigen Wochen[2]) theilte ich die Ueberlegungen mit, welche mir den Weg zeigten, um zur Trennung der tautomeren Formen des Acetessigesters zu gelangen.

Ob jene Ueberlegungen und Voraussetzungen sich in der Zukunft als stichhaltige erweisen werden, wage ich nicht zu entscheiden, auf jeden Fall aber haben sie mir gute Dienste geleistet.

In der damals beschriebenen Weise konnte ich durch Einwirkung von Benzalanilin auf, von de Haën in Hannover bezogenen, Acetessigester, welcher sich als ein Gemisch von Keto- und Enol-Formen er-

[1]) E. Lindenberg, Ueber die Carbonate der drei Dioxybenzole. Inaug.-Dissert. München 1898. Anmerkung. Es sei hier auf einige Irrthümer und Druckfehler hingewiesen, welche sich in die diese Berichte 30, S. 1438 ff. erschienene Abhandlung eingeschlichen haben. So ist in Folge einer Verwechselung des Ausgangsmaterials der als α-Naphtofuran beschriebene Körper nichts anderes als etwas unreines β-Naphtofuran. Doch bildet sich, wie Versuche ergaben, auch α-Naphtofuran auf dem von mir angegebenen Weg in guter Ausbeute. Den Schmelzpunkt des p-Kresoxylaldoxims habe ich zu 98° (nicht 68°) gefunden. Für das p-Kresoxylaldehydhydrazon lautet die Analyse N ber. Proc. 11.66, gef. 11.87. Der Grund für die Verschiedenheit der Siedepunkte in den Abhandlungen von Störmer (loc. cit.) und dem Verf. dürfte wohl in dem Unterschied des Luftdrucks in Rostock und München liegen.
D. Verf.

[2]) Diese Berichte 31, 205.

wiesen hatte, drei isomere Additionsproducte isoliren, denen folgende Formen zuerkannt wurden:

1. $CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5$ / $C_6H_5 . CH . NHC_6H_5$, Ketoform, Schmp. 78°.
2. $CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5$ / $C_6H_5 - CH . NHC_6H_5$, Enolform, » 103—104°.
3. Eine Keto-Enol-Mischform, » 95°.

Dass die Verschiedenheit dieser Körper wirklich auf, durch die Ketongruppe bedingte, Tautomerie zurückzuführen ist, werde ich alsbald direct nachweisen.

Ich zeigte in meiner ersten Mittheilung, dass die Mischform 95° einen Gleichgewichtszustand darstellt, welcher sowohl durch theilweise Enolisirung der bei 78° schmelzenden Ketoform, als auch durch theilweise Ketisirung der bei 103° schmelzenden Enolform leicht zu erreichen ist, fügte aber hinzu, dass eine umgekehrte Verwandlung mir nicht geglückt sei.

Seitdem habe ich jedoch zwei Reagentien gefunden, welche, in minimalen Mengen angewandt, durch eine Art von Fermentwirkung es ziemlich allgemein möglich machen, Enolformen in Ketoformen und umgekehrt zu verwandeln oder auch die Mischformen in beliebiger Weise zu transformiren:

Spuren von Piperidin ketisiren die Enolformen.

Spuren von Natriumäthylat enolisiren die Ketoformen.

Setzt man z. B. zu einer kalten Benzollösung von reiner bei 103° schmelzender Enolform, oder auch von bei 95° schmelzender Mischform ein Paar Tropfen Piperidin und fällt nach 24 Stunden mit Ligroïn, so erhält man reine, bei 78—79° schmelzende Ketoform.

Oder setzt man einem äquimolekularen Gemische von Keto-Enol-Acetessigester und Benzalanilin, welches sich ohne einen Zusatz zu bei 95° schmelzender Mischform vereinigen würde, eine Spur gepulverten alkoholfreien Natriumäthylats hinzu, so erhält man reine, bei 103° schmelzende Enolform.

Diese fermentartige Wirkung des Piperidins als Ketisator und des Natriumäthylats als Enolisator ist, wie wir sehen werden, eine sehr allgemeine[1]).

[1]) Beim Studium der tautomeren 1.3.Triketone (diese Berichte 27, 114) und der Mesityloxydoxaläther (Ann. d. Chem. 291, 111—137) macht Claisen gelegentlich die Beobachtung, dass die mit $FeCl_3$ nicht färbende (Keto)-Verbindung durch alkoholisches Natriumäthylat in das färbende (Enol) Isomere verwandelt wird.

Es wäre interessant, die Wirkung von Spuren trocknen Natriumäthylats und von Piperidin auf die Benzollösungen der beiden bemerkenswerthen, von W. Wislicenus (diese Berichte 28, 767; Ann. d. Chem. 291, 147—216) erhaltenen, tautomeren Formylphenylessigester zu untersuchen.

Als ich in meiner ersten Mittheilung die Isolirung der Ketoform 78° durch Zusatz einer Spur Piperidin zu einem Gemische von einem Molekül Benzalanilin und zwei Molekülen Acetessigester beschrieb, glaubte ich, dass durch die Gegenwart des Piperidins das Benzalanilin die Ketoform des Keto-Enol-Acetessigesters vorzüglich an sich kette. Es ist dem aber nicht so, vielmehr verwandelt das Piperidin, vielleicht schon den freien Ester, sicher aber das entstehende Anlagerungsproduct, mag es nun Enol- oder Misch-Form sein, in reine Ketoform. Es ist daher auch durchaus unnöthig zur Darstellung der bei 78° schmelzenden Ketoform zwei Moleküle Acetessigester anzuwenden. Man erhält dieselbe einfacher durch Zusatz von Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch der Ingredentien.

Wie gesagt, hatte ich bisher mit einem in grosser Menge von de Haën in Hannover bezogenen Acetessigester gearbeitet, welcher sich als ein Gemisch von Keto- und von Enol-Formen erwiesen hatte.

Nachdem aber das Natriumäthylat als kräftiger Enolisator erkannt worden war, dasselbe aber bei der Fabrication des Acetessigesters, während der Einwirkung des Natriums auf Essigester, sich sicher reichlich bildet, so wollte es mir scheinen, als ob reiner, frisch dargestellter Acetessigester aus reiner Enolform bestehen müsste, welcher letzteren sich allenfalls mit der Zeit oder durch Gegenwart geringer Mengen fremder Körper Ketoformen beigesellen könnten.

Zur Prüfung dieser Ansicht liess ich mir gleichzeitig aus einer Anzahl deutscher Fabriken grössere Proben Acetessigester kommen, vereinigte diese Ester mit gleichmolekularen Mengen Benzalanilin und erzielte so folgende Resultate:

1. Ester von de Haën in Hannover. Additionsproduct Schmp. 95—96°: Keto-Enol-Formen-Gemisch.
2. Ester von Marquardt in Beulen. Additionsproduct Schmp. 95—96°: Keto-Enol-Formen-Gemisch.
3. Ester von Schuchardt in Görlitz. Additionsproduct Schmp. 99—100°: Keto-Enol-Formen-Gemisch, Enolform vorherrschend.
4. Ester von König in Leipzig. Additionsproduct Schmp. 99—100°: Keto-Enol-Formen-Gemisch, Enolform vorherrschend.
5. Ester von Kahlbaum in Berlin. Additionsproduct Schmp. 103—104°: Reine Enolform.

Durch dieses gewiss überraschende Resultat hat meine oben ausgesprochene Vermuthung, dass reiner, weil in Gegenwart von Natrium-

äthylat entstandener Acetessigester Enolester, d. h. Oxycrotonsäureester sein müsse, eine schöne Bestätigung erfahren[1]).

Der reine Kahlbaum'sche Enolacetessigester ist sehr beständig. Durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke bleibt er unverändert und giebt nach wie vor das bei 103—104° schmelzende Benzalanilin-Additionsproduct.

Hingegen scheint die Ketoform des freien Acetessigesters weniger beständig zu sein, und es ist mir in keiner Weise gelungen, dieselbe zu isoliren. Vielleicht bildet sich dieselbe bei der Ketisirung der reinen Enolform durch Piperidin, sie kann aber eine Destillation nicht vertragen und geht in ein Gemisch von Keto- und Enol-Formen über.

Ueberlässt man nämlich reinen Enolester unter Zusatz von etwas Piperidin einige Zeit sich selbst und destillirt dann den Ester ab (das Piperidin destillirt nicht mit über), so erhält man ein Product, welches mit Benzalanilin die bei 95—96° schmelzende Mischform liefert, also ein Keto-Enol-Gemisch ist.

Diese relative Unbeständigkeit der Ketoform findet sich auch in den Benzalanilin-Additionsproducten wieder. Die Enolform 103° und die Mischform 95° lassen sich ohne Zersetzung aus warmem Alkohol umkrystallisiren, während dies von der Ketoform nicht vertragen wird.

Dieselbe geht hierbei rasch durch theilweise Enolisirung in die Mischform 95° über. Ueberhaupt muss man bei dem Arbeiten mit Tautomeren stets dissociirende Lösungsmittel so viel als möglich vermeiden und mit Vorliebe Benzol und Ligroïn zur Anwendung bringen, denn die Enolisirung der Aldo- und Keto-Formen wird durch ihre in Alkohol, Wasser etc. nachweisbar eintretende Dissociation sehr begünstigt[2]).

Ich habe mit den verschiedenen Estern viele vergleichende colorimetrische Versuche gemacht, ähnlich wie dies I. Traube[3]) that.

[1]) Acetessigesterpyridinsynthesen nach Hantzsch gehen, wie es scheint, nur mit der Enolform vor sich. Roher, mit Kahlbaum'schem Ester bereiteter, bei 103° schmelzender Enol-Benzal-Anilinacetessigester ging mir bei 5—6-monatlichem Aufbewahren (wahrscheinlich unter Benzalanilin-Austritt) von selbst vollständig in den von Lachowicz (Monatshefte für Chemie 17, 350) beschriebenen Biphenylbihydrobicarbolutidinsäureester, Schmp. 156—157°

$$C_6H_5.CH\begin{matrix}\diagup C(COOC_2H_5)=C.CH_3\\ \diagdown C(COOC_2H_5)=C.CH_3\end{matrix}>N.C_6H_5$$

über. Eine gleiche Umwandlung konnte ich weder bei der Keto-, noch bei der Misch-Form des Benzalanilinacetessigesters beobachten. Ich werde hierüber später Weiteres mittheilen.

[2]) Vergl. L. Knorr, diese Berichte 30, 2388.

[3]) I. Traube, diese Berichte 29, 1715.

Aus meinen Erfahrungen glaube ich schliessen zu müssen, dass die Färbungen mit Eisenchlorid zwar durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in bestimmter Verkettung (—C(OH) = C—) bedingt sind, dass aber die relativen Intensitäten der Färbungen kein Maass für die Concentration dieser Gruppen abgeben. Sicherlich spielt auch hier die durch die Lösungsmittel und besonders durch die etwa anwesende Feuchtigkeit bedingte Dissociation eine wichtige Rolle. So gab z. B. 48 Stunden über Chlorcalcium getrockneter Keto-Enol-Acetessigester (de Haën) in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid nur eine helle gelbrothe Färbung, während dasselbe, aber nicht getrocknete, Handelsproduct unter gleichen Bedingungen eine tiefdunkle roth-violette Färbung zeigte.

Die drei bisher betrachteten isomeren Benzalanilin-Acetessigester sind gegen chemische Eingriffe, besonders gegen Basen und Säuren, sehr unbeständige Körper; dennoch ist es möglich gewesen, mit denselben chemische Umsetzungen unter Beibehaltung ihrer speciellen Form auszuführen.

Spaltung der tautomeren Additionsproducte.

Enolform.

Wird reiner, bei 103—104° schmelzender Enol-Benzalanilin-Acetessigester mit gewöhnlichem Alkohol überdeckt und eine Spur gepulverten Natriummethylats zugefügt, so tritt langsam, durch eine fermentartige Wirkung des Aethylats, Lösung ein. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte ist Alles oder fast Alles gelöst; war jedoch der Alkohol in zu geringer Menge vorhanden, so haben sich weisse spiessige Krystalle abgeschieden. Nun giebt man reichlich Eisstückchen und dann etwa 3 Volume Wasser hinzu. Es scheidet sich ein bald erstarrendes Oel aus, während die Flüssigkeit freies Anilin enthält. Die erstarrte, auf Papier getrocknete Masse wird aus einem Gemisch von ca. 1 Theil Benzol und 4 Theilen Ligroïn umkrystallisirt: Weisse, seidenglänzende, lange Krystallfäden, welche bei 149.5—150° ohne Zersetzung schmelzen.

Unter Austritt des Anilins und Eintritt von Wasser hat sich ein Körper $C_{13}H_{16}O_4$ gebildet:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5 . \overset{\cdot}{C}H . NH . C_6H_5 \\ CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5 . NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 . \overset{\cdot}{C}H . OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + CH_3 . C(OH) : \overset{\cdot}{C} . COOH_5, \end{array}$$

derselbe ist als ein Enol-Phenylcarbinol-Acetessigester aufzufassen.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.
Gef. » 65.98, » 7.04.

Die Substanz giebt mit Eisenchlorid langsam roth-violette Färbung, sie ist in heisser Salzsäure unlöslich, wird aber von Laugen unter Gelbfärbung und Zersetzung gelöst. In reinem Zustande lässt sie sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren.

Ketoform.

Wird bei 78° schmelzender Keto-Benzalanilin-Acetessigester auf die eben beschriebene Weise behandelt, so treten dieselben Erscheinungen ein. Das sich bildende Product ist dem eben beschriebenen isomer und stellt die Ketoform des Phenylcarbinolacetessigesters dar. Schmp. 133—134° ohne Zersetzung.

$$C_6H_5 . CH . OH$$
$$CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5.$$

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.
Gef. » 65.83, » 7.05.

Die Eigenschaften sind denen des oben besprochenen Tautomeren analog.

Mischform.

Das aus der bei 95° schmelzenden Mischform auf gleiche Weise entstehende Product gleicher Zusammensetzung schmilzt bei 120° ohne Zersetzung und ist in Allem den beiden anderen Isomeren analog.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.
Gef. » 66.10, » 7.06.

Es sind also in diesen Isomeren die tautomeren Formen der Ausgangsproducte erhalten geblieben, und dass dies wirklich der Fall ist, erhellt aus ihrer leichten Verwandelbarkeit.

Lässt man bei ihrer Darstellung die Körper gar zu lange (2—3 Tage) in Berührung mit dem Natriumäthylat-haltigen Alkohol, oder fügt man ohne vorherigen Eiszusatz das Wasser hinzu, wobei eine geringe Erwärmung nicht zu vermeiden wäre, so übt sogleich das Natriumäthylat seine enolisirende Wirkung aus, und man erhält in allen drei Fällen stets dasselbe, reine, bei 149.5—150° schmelzende Enolderivat.

Dieselbe Verwandlung tritt ein, wenn man die drei reinen, bei 150°, bei 134° und 120° schmelzenden Formen des Phenylcarbinolacetessigesters mit Essigsäureanhydrid erwärmt.

Man erhält so aus den drei Isomeren ein einziges, bei 150—151° schmelzendes Monoacetylderivat. Dasselbe hat wahrscheinlich die Enolform.

$$C_6H_5 . CH . O . C_2H_3O$$
$$CH_3 . C(OH) : C . COOC_2H_5.$$

$C_{15}H_{18}O_5$. Ber. C 64.74, H 6.47.
Gef. » 64.97, 65.13, 65.09, » 6.80, 6.89, 7.05.

Dasselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und scheint sich dabei ein wenig zu zersetzen, was die etwas hoch gefundenen Wasserstoffwerthe erklärt.

Um jeden Zweifel auszuschliessen, dass die beobachteten Isomerien der drei Benzalanilin-Acetessigester wirklich der Ketongruppe, und nicht etwa der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Benzylanilingruppe $C_6H_5 . \dot{C}H . NH . C_6H_5$ zuzuschreiben sind, war es erwünscht nachzuweisen, dass eine, letztere Gruppe enthaltende, aber nicht ketonartige Substanz keiner Isomerisation fähig ist.

Hierzu eignete sich in erwünschter Weise der Körper

$$C_6H_5 . \dot{C}H . NH . C_6H_5$$
$$COOC_2H_5 . CH . COOC_2H_5.$$

Dieser Anilin-Benzalmalonsäureester wurde von J. Goldstein[1]) durch Addition von Anilin an Benzalmalonsäureester erhalten. Der Entdecker giebt den Schmelzpunkt 98—100° an. Dieselbe Verbindung musste auch durch directe Anlagerung von Benzalanilin an Malonsäureester darstellbar sein, durfte aber in Abwesenheit der Ketongruppe keiner Tautomerisation zugänglich sein.

Wirklich gelingt es leicht, diese Anlagerung zu erzielen, aber sei es, dass man dem äquimolekularen Gemische von Benzalanilin und Malonsäureester das enolisirende Natriumäthylat oder das ketisirende Piperidin zusetzt oder dass man zwei Moleküle Ester auf ein Molekül Base in Reaction bringt, stets erhält man in quantitativer Ausbeute den von Goldstein beschriebenen, bei 99° schmelzenden Körper, welcher allen Tautomerisations-Versuchen hartnäckig widersteht.

Die tautomeren Formen des Benzoylessigesters.

Aehnlich wie der Acetessigester, verbindet sich auch der Benzoylessigester spontan mit Benzalanilin und gelingt es leicht, die beiden tautomeren Formen des Additionsproductes zu isoliren.

Das äquimolekulare Gemisch der beiden Substanzen verflüssigt sich langsam, um nach einigen Stunden zu einem harten Krystallkuchen zu erstarren. Die Masse wird in wenig Benzol gelöst, und auf Zusatz von Ligroïn erhält man gelblich-weisse Krystalle, welche bei 101° unzersetzt schmelzen.

$$C_6H_5 . \dot{C}H . NH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . CO . CH . COOC_2H_5.$$

$C_{24}H_{23}NO_3$. Ber. C 77.21, H 6.17.
Gef. » 76.90, » 6.37.

Es ist dies offenbar die Ketoform. In Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid tritt keine Färbung ein. In alkoholischer Lösung

[1]) Diese Berichte 28, 1450. Vergl. Blank, ibid. 28, 145.

beobachtet man nach längerer Zeit eine schwache Röthung; dieselbe zeigt sich aber augenblicklich und sehr intensiv beim Erwärmen der Lösung. Es scheint hierbei ein theilweiser Umschlag der Keto- in die Enol-Form einzutreten, wie dies häufig der Fall ist.

Ist nun dieser, bei 101° schmelzende Körper wirklich die Ketoform, so musste er sich durch das enolisirende Natriumäthylat in die tautomere Enolform umwandeln lassen.

Es ist das in der That der Fall.

Setzt man dem Gemische von Benzoylessigester und Benzalanilin eine Spur gepulverten Natriumäthylates hinzu, und behandelt wie oben gesagt weiter, so bildet sich eine weisse, krystallinische, beim Zerdrücken stark elektrisch werdende, bei 122° unzersetzt schmelzende und der oben beschriebenen isomere Substanz. Dieselbe ist offenbar die gesuchte Enolform.

$$C_6H_5 . CH . NH . C_6H_5$$
$$C_6H_5 . C(OH) : C . COOC_2H_5$$

$C_{24}H_{23}NO_3$. Ber. C 77.21, H 6.17.
Gef. » 77.21, » 6.32.

Während die Ketoform in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid absolut keine Färbung giebt, zeigt die Enolform unter denselben Bedingungen augenblicklich eine tiefrothe Farbe.

Tautomerisirung des Benzaldiacetessigesters.

Der Benzaldiacetessigester wurde zuerst von Hantzsch [1]) erhalten. Er wird durch Condensation von einem Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester unter Zusatz kleiner Mengen Piperidin (oder Diäthylamin) dargestellt. Der sich unter dem ketisirenden Beisein des Piperidins bildende bekannte Ester besitzt ohne Zweifel die Ketoform, auch giebt er selbst in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diese Ketoform wird von Alkalien unter Enolisirung gelöst, jedoch ist die Enolform unbeständig und, wie es scheint, nur im feuchten Zustande existenzfähig.

Giebt man zu dem Ester unter steter Kühlung etwas mehr, als zwei Atome in viel Alkohol gelösten Natriums, so löst sich erst alles auf. Gleich darauf scheidet sich eine voluminöse, feste, weisse Masse aus, welche sich nach kurzer Zeit zu einem farblosen Syrup grösstentheils verflüssigt. Nach etwa einer Viertelstunde vermischt man mit zwei bis drei Volumen eines Gemenges von Wasser und Eisstückchen, wodurch alles gelöst wird. Auf Zusatz einer, dem angewandten Natrium genau entsprechenden Menge stark verdünnter Salzsäure erhält

[1]) Diese Berichte 18, 2583. Vergl. Knövenagel, Ann. de Chem. 281, 25.

man augenblicklich eine schneeweisse, voluminöse Krystallmasse, welche abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Dieser Körper muss die Enolform des Benzyliden-Diacetessigesters sein. In Alkohol giebt er mit Eisenchlorid sogleich eine tiefe grünlich-violette Färbung, während, wie oben bemerkt, der Ketoester sich durchaus nicht färbt.

Lässt man die Substanz an der Luft trocknen, so wird ihre Fähigkeit, sich mit Eisenchlorid zu färben, immer geringer, und ist sie ganz trocken, so hat sie auch die Eigenschaft, jene violette Färbung zu geben, vollkommen eingebüsst und ist in den gewöhnlichen, reinen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 150° schmelzenden Ketoester übergegangen.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.
Gef. » 65.60, » 7.22.

Die Enolform scheint, wie gesagt, in trocknem Zustande kaum fassbar zu sein.

Ich habe Gründe, zu hoffen, dass es mir bei anderen Alkylidendiacetessigestern besser gelingen werde, der beiden tautomeren Formen habhaft zu werden.

Es wird meine Aufgabe sein, eine Anzahl von α- und β-Ketonsäureestern und auch von Acetonen auf ihre Tautomerisirbarkeit zu untersuchen. Von letzteren haben mir einige schon viel versprechende Resultate geliefert.

Bei der Ausführung der hier kurz beschriebenen Versuche hatte ich mich der unermüdlichen Hülfe meines Assistenten, des Hrn. Dr. M. Betti zu erfreuen, welchem ich zu grossem Dank verpflichtet bin.

Pisa, 23. März 1898.

115. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone.

[Notiz aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

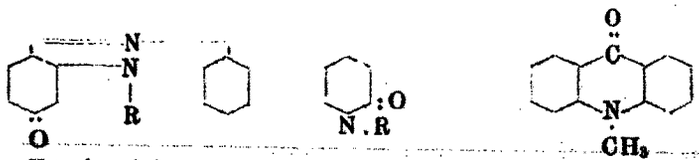
(Eingegangen am 25. März.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten [1]) über das Verhalten der Additionsproducte von Jodalkylen und Azinen (wie Phenazin, Naphtophenazin etc.) gegen Alkalien, wobei Indone (wie *N*-methylirtes Aposafranon, resp. Rosindon) entstehen, haben O. Fischer und E. Hepp auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen diesen Reactionen und den *N*-alkylirten Pyridinen, Chinolinen und Akridinen besteht, da auch diese, wie durch die schönen Versuche Decker's

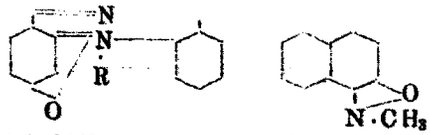
[1]) O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 183.
» » Hepp, diese Berichte 30, 391 und 1827.

(Journ. f. prakt. Chem. 45, 161 und 47, 28) gezeigt wurde, durch Oxydation in alkalischer Lösung in Sauerstoffderivate übergehen, welche als *N*-alkylirte Pyridone und Chinolone erkannt wurden. Bezüglich der Constitution dieser letztern Körper herrscht dabei dieselbe Meinungsverschiedenheit wie über die der Aposafranone resp. Rosindone etc.

Während die meisten Forscher in den alkylirten Pyridonen und Chinolonen die Ketongruppe annehmen, hält A. Claus dieselben für Anhydride. Folgende Formelbilder mögen dies erläutern:



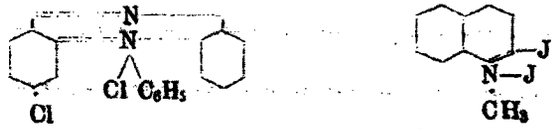
Ketonformel der Aposafranone — Ketonformel der α-Alkylpyridone — Ketonformel des *N*-Methylakridons



Anhydridformel der Aposafranone — Anhydridformel des *N*-Methylchinolins.

Es handelt sich also in beiden Körperklassen darum, ob die Individuen Keton oder Anhydridsauerstoff enthalten.

O. Fischer und E. Hepp (diese Berichte 30, 1827 und 31, 299) haben nun durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Reihe von Indonen (wie Rosindon, Isorosindon, Aposafranon) den Nachweis erbracht, dass diese dabei in Dichloride übergeführt werden, deren Chloratome vollkommen verschieden funktioniren, sodass dieses Verhalten mehr für die Anhydridformel spricht. Aus Aposafranon entsteht *N*-Phenylchlorphenazoniumchlorid. Analog constituirte Chinolinderivate hat W. Roser (Ann. d. Chem. 282, 373) beschrieben.



N-Phenylchlorphenazoniumchlorid — α-Jodchinolinmethyljodid (α-Jod-*N*-methylchinoliniumjodid).

Aus verschiedenen Gründen schien es mir nun angezeigt, auch das Verhalten der *N*-alkylirten Pyridone etc. gegen Phosphorpenta-

chlorid zu studiren, um zu sehen, ob diese Körper analog den Indonen reagiren. Das obige, von W. Roser aus α-Chlorchinolin und Jodmethyl erhaltene Dijodid lässt sich leicht in *N*-Methylchinolon überführen. Es war nun die Frage, liefert Letzteres umgekehrt beim Behandeln mit Phosphorchlorid ein Dichlorid von der Constitution des Dijodids.

Der Versuch hat nun ergeben, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf methylirte und äthylirte α-Pyridone und Chinolone unter Abspaltung von Chlormethyl, resp. Chloräthyl α-Chlorpyridine und α-Chlorchinoline erzeugt werden. Für die vorliegende Frage haben also diese Versuche vorläufig keine Entscheidung gebracht [1]), sie seien aber desshalb mitgetheilt, weil sie zu einem in manchen Fällen recht brauchbaren Verfahren geführt haben, die sehr reactionsfähigen α-Chlorpyridine etc. zu gewinnen.

α-Chlorpyridin. 40 g nach Decker (l. c.) gewonnenes α-Methylpyridon wurden mit 50 g Phosphoroxychlorid und 2½ Mol. Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler etwa 8 Stunden auf 130—140° erhitzt. Es wurde nachgewiesen, dass während der Reaction Chlormethyl entweicht. Dann wurde das meiste Oxychlorid abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, und das α-Chlorpyridin (s. v. Pechmann und Baltzer, diese Berichte 24, 3150) durch Wasserdampf abdestillirt. Es zeigte alle von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 25 g, Siedepunkt 166° bei 714 mm.

Das Platinsalz bildet aus concentrirter wässriger Lösung, schöne orangerothe Platten des monosymmetrischen Systems. Im Vacuum getrocknet gab es:

$(C_5H_4ClN.HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 30.5.
Gef. » 30.6.

Das Goldsalz bildet schöne, lange, gelbe Prismen, aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung.

Ber. Au 43.4.
(Im Vacuum getrocknet). Gef. » 43.48.

Sehr charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche Quecksilberchloriddoppelsalz. Es scheidet sich als weisse, sehr voluminöse Nadeln ab, aus verdünntem Alkohol bildet es lange, feine Nadeln (v. Pechmann und Baltzer).

α-Chlorchinolin. *N*-Methyl oder *N*-Aethyl-Chinolon wurden nach Decker gewonnen, sie wurden in derselben Weise in α-Chlorchinolin übergeführt, wie die Pyridinverbindung.

[1]) Versuche mit benzylirten Pyridinen sind vielleicht aussichtsvoller und sollen demnächst angestellt werden.

Bemerkt sei noch, dass es nicht nöthig ist, das Methylchinolon durch Destillation zu reinigen, wie dies Decker vorschreibt. Man hat dabei ziemlich viel Verlust. Wir haben dieses Product in tadelloser Reinheit gewonnen, indem wir die alkalische, mit Ferricyankalium oxydirte Reactionsmasse des Chinolinjodmethylats mit Aether oder heissem Benzol ausschüttelten und diese Lösungen mit gepulvertem Aetzkali ein bis zwei Tage sorgfältig trockneten, sie scheiden dabei gefärbte harzige Massen ab und hinterlassen dann nach dem Abdunsten des Lösungsmittels das Methyl-α-chinolin in schönen farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 71—72°). Das hieraus mit Phosphorpentachlorid gewonnene α-Chlorchinolin schmolz constant bei 37 — 38° (Friedländer und Ostermaier, diese Berichte 15, 333).

Ber. C 66.06, H 3.7, N 8.5, Cl 21.7.
Gef. » 65.56, » 3.9, » 8.6, » 21.9.

In Folge der leichten Zugänglichkeit der alkylirten Pyridone und Chinolone und deren recht guter Ueberführung in α-Halogenpyridine und Chinoline, hoffe ich bald ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand folgen lassen zu können.

116. Karl Brunner: Ueber die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.

(Eingegangen am 26. März.)

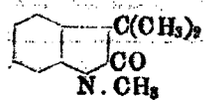
Die vor ungefähr 10 Jahren von E. Fischer und Steche[1]) durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol, sowie auf isomere und homologe Methylindole und später von Ciamician und Zatti[2]) mit Jodmethyl direct aus dem Indol gewonnene Base $C_{12}H_{15}N$ wurde bisher als Dihydrochinolinderivat angesehen und dem entsprechend Trimethyldihydrochinolin benannt.

Schon der Umstand jedoch, dass diese Base bei der Hydrirung ein Product lieferte, das mit keinem der zum Vergleiche dargestellten, im Pyridinkern methylirten Trimethyltetrahydrochinoline übereinstimmte[3]), musste den Verdacht erregen, dass die Verbindung kein Chinolinderivat sei.

Noch weniger mit dieser Auffassung vereinbar sind die von Ciamician bei der Oxydation der Base erhaltenen Resultate. War ja doch dabei niemals ein Chinolinderivat, sondern nur jenes Indoli-

[1]) E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 353.
[2]) Ciamician und Zatti, diese Berichte 22, 1980.
[3]) E. Fischer und J. Meyer, diese Berichte 23, 2630. Ciamician, ibid. 29, 2461.

non erhalten worden [1]), das ich ein halbes Jahr vorher aufgefunden hatte [2]). Für dieses Indolinon stellte ich schon damals die Constitutionsformel



auf, welche durch meine spätere Synthese dieser Verbindung aus dem Isobutyrylmethylphenylhydrazid völlig sicher gestellt wurde [3]).

War nun hierdurch schon die Annahme eines Chinolinkernes in der Fischer'schen Base ausgeschlossen und die Möglichkeit, dass dieselbe ein Indolderivat sei, in den Vordergrund getreten, so halte ich nach einer neuen, von mir durchgeführten Synthese dieser Verbindung diese letztere Annahme für erwiesen.

Die Aehnlichkeit, welche eine von mir aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehydes durch Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink erhaltene Base [4]) mit der Fischer'schen Base sowohl bezüglich des Geruches, als auch des Verhaltens zu Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure zeigte und die noch grössere Aehnlichkeit der durch dasselbe Mittel aus dem Methylphenylhydrazon des Isobutyraldehydes gewonnenen Indoliumbase [5]) führte mich auf den Gedanken, dass die Salze der Fischer'schen Base, als die nächst höheren Homologen der Salze meiner Indoliumbase, aus dem zum Isobutyraldehyde zunächst homologen Isopropylmethylketon durch dasselbe Verfahren, das mich zur Indoliumbase führte, darstellbar sein könnten.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Wie bei der Indoliumbase bildet sich auch bei der Einwirkung einer Lösung von 30 g Chlorzink in 25 ccm absolutem Alkohol auf 10 g Methylisopropylmethylphenylhydrazon nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur ein in Aether schwer lösliches Zinkdoppelsalz, das nach mehrmaligen Abwaschen mit Aether, bei der Zersetzung mit Kalilauge (1:10) eine in Aether lösliche Base liefert. Aus der ätherischen Lösung schied sich mit Jodwasserstoffsäure ein Salz ab (ca. 10 g), das sich vollkommen mit dem Jodhydrat der Fischer'schen Base identisch erwies. Es war in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen oder nur schwach gelb gefärbten Säulen, welche bei 253° unter Zersetzung und Entwickelung eines fäcalartigen Geruches schmolzen.

$C_{12}H_{16}NJ$. Ber. C 47.8, H 5.3.
Gef. » 47.5, » 5.1.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2467.
[2]) Monatsh. f. Chem. 17, 255.
[3]) Monatsh. f. Chem. 17, 481.
[4]) Monatsh. f. Chem. 16, 850.
[5]) ibid. 17, 255.

Das aus der ätherischen Lösung der Base mit Pikrinsäure gefällte und nachträglich aus Alkohol umkrystallisirte Pikrat schmolz, wie das der Fischer'schen Base bei 148°.

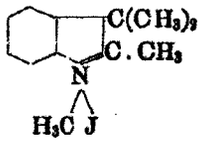
Die aus dem jodwasserstoffsauren Salze durch Kalilauge abgeschiedene, mit Aether aufgenommene Base blieb nach dem Verdunsten des Aethers im Wasserstoffstrome als röthlich gefärbtes Oel zurück, das einen starken, dem Chinolin nicht unähnlichen Geruch hatte und sich an der Luft intensiv fuchsinroth färbte.

$C_{12}H_{15}N$. Ber. C 83.2, H 8.7.
Gef. » 82.9, » 8.7.

Die salzsaure Lösung der Base gab mit Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure eine gelbliche Trübung, die bald goldgelbe Krystalle bildete.

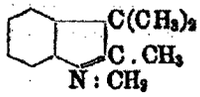
Diese Eigenschaften stimmen so vollständig mit denen der Fischerschen Base überein, dass namentlich mit Rücksicht auf die Analysen, kein weiterer Beweis für die Identität erforderlich erscheint.

Nach der Analogie dieser Synthese der Fischer'schen Base mit jener meiner Indoliumbase, nach der Aehnlichkeit des Verhaltens der Salze der Fischer'schen Base mit den Salzen meiner Indoliumbase scheint mir für ein Salz wie z. B. das jodwasserstoffsaure Salz der Fischer'schen Base die folgende Constitutionsformel

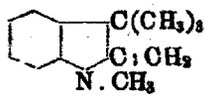


gerechtfertigt.

Bei der Zersetzung mit Laugen tritt an Stelle der, meiner Indoliumbase entsprechenden, sauerstoffhaltigen Verbindung eine wasserärmere Base auf, der eine der beiden folgenden Formeln



oder



zukommen dürfte.

Wenn es auch noch einer eingehenderen Prüfung der hier aufgestellten Constitutionsformeln bedarf, so steht zufolge dieser Synthese doch wenigstens fest, dass die Fischer'sche Base kein Dihydrochinolinderivat ist, also auch nicht Trimethyldihydrochinolin genannt werden kann, sondern als Indolderivat angesehen werden muss.

Weniger sicher scheint mir dies durch die von Plancher [1]) ausgeführte Synthese der Fischer'schen Base erwiesen zu sein, denn

[1]) Plancher, Chemiker-Zeitung 1898, No. 6, S. 37. Chem. Centralbl. 1898, Heft 7, S. 463.

Plancher erhielt diese Verbindung erst durch Einwirkung von Jodmethyl unter Druck aus einem nach meinem Verfahren aus dem Methylisopropylphenylhydrazon gewonnenen Indolderivat. Die Behandlung mit Jodmethyl unter Druck lässt ja wiederum die fälschliche Annahme der Erweiterung des Indolringes zum Chinolinringe zu, welche doch bisher stets der Bildung dieser Base aus dem Indol und seinen Derivaten irrthümlich zu Grunde gelegt wurde.

K. K. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel. Prag.

---

117. C. Liebermann und G. Cybulski: Zur Kenntniss der Lignonfarbstoffe und des Cörulignons.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung[1]) hat der Eine von uns schon erwähnt, dass die Lignonfarbstoffe[2]), welche man ihrer Schwerlöslichkeit und ihres Farbreichthums wegen auf den ersten Blick für sehr gute Farbstoffe halten möchte, sich für farbtechnische Zwecke als viel zu unstabil erwiesen haben. Aus alkoholischer Lösung gehen sie sehr schwer auf die Faser, namentlich wird aber die Färbung und auch das Färbebad selbst, zumal wenn ihm kleine Mengen Mineralsäure oder auch Essigsäure zugesetzt werden, missfarbig und allmählich mehr und mehr entfärbt. Noch mehr leiden die durch Sulfogruppen wasserlöslich gemachten Farbstoffe der Reihe beim Färben. Wolle entfärbt nach längerem Kochen das Bad und sich selbst, und dies nicht allein durch einen Rückhalt an schwefliger Säure, da auch die schwach gechlorte oder gechromte Wolle sich nicht viel anders verhält. In alkalischen Lösungen tritt ferner ein schwacher Isonitrilgeruch auf. Bei den geringen Kenntnissen, welche man bisher von den Ursachen derartiger Veränderlichkeiten von Farbstoffen hat, schien es mir nicht ohne Interesse, eine etwas nähere Aufklärung an dem vorliegenden Beispiel anzustreben; dies ist mir unter Zurückgreifen auf das Cörulignon in diesem Falle auch gelungen.

Die Ursache der Unbeständigkeit liegt in dem Chinoncharakter des Cörulignons und dem Chinonimidcharakter der Lignonfarbstoffe. In Folge dessen wirken Säuren unter Bildung substituirter Hydrochinone entfärbend ein. Die Leukokörper der Gruppe besitzen kein sehr ausgeprägtes Bestreben, durch Autoxydation mit dem Luftsauerstoff die Farbstoffe zu regeneriren; bei den halogensubstituirten Hydrocörulignonen ist diese Oxydation selbst nicht durch Oxydationsmittel erreichbar. Die Einwirkung

[1]) Diese Berichte 30, 3187. [2]) Diese Berichte 30, 234.

der Säuren steht im geraden Verhältniss zur grösseren Löslichkeit dieser Farbstoffe; daher erscheint Cörulignon selbst so beständig. Die Veränderlichkeit im gelösten Zustande zeigt sich schon bei Darstellung der Farbstoffe. Daher die Vorschrift, die Farbstoffe möglichst schnell, nur durch momentanes Aufkochen ihrer Componenten mit Eisessig, herzustellen; lässt man die Eisessiglösung etwas länger, z. B. $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, kräftig sieden, so erleidet man schon sehr beträchtliche Ausbeuteverluste, oder gefährdet selbst das Product ganz und gar.

Da die Umwandlungsproducte der Lignonfarbstoffe meist harzig und zur Untersuchung wenig brauchbar waren, wurden die Vorgänge zunächst am Cörulignon untersucht. Man muss hier selbstverständlich, der grösseren Beständigkeit wegen, sehr verstärkte Reactionen anwenden. Am meisten Aufschluss lieferte die Einwirkung der Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Säure. Zur Erlangung brauchbarer Verbindungen muss man auch hier ganz bestimmte Verhältnisse einhalten.

5 g Cörulignon gingen mit 75 g 99.5-procentigem Aethylalkohol, dem 15 g mit 99.5-procentigem Alkohol dargestellter alkoholischer Salzsäure vom spec. Gewicht 0.965 zugefügt waren, bei 4-stündigem Schütteln in einer im Schüttelapparat befindlichen Glasstöpselflasche vollständig umgewandelt[1]) in Lösung. Durch vorsichtiges Eintragen der nur noch schwach bräunlich gefärbten Lösung in Eiswasser fällt die Substanz in weissen Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt blieb bei zweimaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Spiritus bei 129—130° constant. Die Substanz ist einheitlich und enthält namentlich kein Hydrocörulignon, da aus ihrer alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid kein Cörulignon gefällt wird. Die Substanz ist stark chlorhaltig.

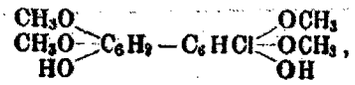
0.1726 g Sbst.: 0.0602 g AgCl.
0.2020 g Sbst.: 0.0752 g AgCl.
0.1969 g Sbst.: 0.4353 g CO_2, 0.1103 g H_2O.

$C_{20}H_{25}ClO_6$. Ber. C 60.52, H 6.30, Cl 8.95.
Gef. » 60.29, » 6.22, » 8.63, 9.17.

Die gefundene Formel entspricht daher nicht der aus der Addition eines Moleküls Salzsäure zu einem Molekül Cörulignon zu erwartenden $C_{16}H_{17}ClO_6$, sondern enthält anscheinend ausserdem zwei Wasserstoff-

[1]) Der schädigende Einfluss der Salzsäure auf Cörulignon macht sich bisweilen auch bei der Darstellung von Hydrocörulignon aus Cörulignon mittels wässriger Salzsäure und Zinkstaub geltend, insofern eine beträchtliche Verminderung der Ausbeute eintreten kann, wenn man die Säure zu concentrirt anwendet, oder zu lange kocht. Man reducirt daher Cörulignon zu Hydrocörulignon am zweckmässigsten durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung.

atome durch zwei Aethyle ersetzt. Die auch an sich nicht besonders wahrscheinliche Annahme, dass die beiden Phenolhydroxyle eines gechlorten Hydrocörulignons:

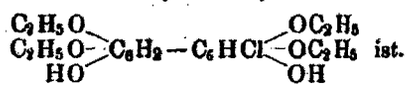


in der Operation zugleich verestert worden seien, ist nicht zulässig, da die Verbindung in kaltem verdünntem Alkali (mit gelber Farbe) löslich ist, in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat ein gelbliches Natriumsalz abscheidet und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die zugehörige Diacetylverbindung, eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 94—96° schmelzende Substanz, übergeht, die bei der Analyse ergab:

0.2085 g Sbst.: 0.0620 g AgCl.
0.1682 g Sbst.: 0.3706 g CO_2, 0.0920 g H_2O.

$C_{24}H_{29}ClO_8$. Ber. C 59.93, H 6.04, Cl 7.38.
Gef. » 60.09, » 6.08, » 7.36.

Es blieb daher nur die Annahme übrig, dass in der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure die Methylgruppen des Cörulignons zugleich durch Aethyle ausgetauscht worden sind und die Verbindung $C_{20}H_{25}ClO_6$ ein Monochlorhydroäthylcedriret:



ist.

Zum Beweise dessen wurde Cörulignon (2 g) mit methylalkoholischer Salzsäure (40 ccm absoluter Methylalkohol mit Salzsäuregas gesättigt) und sonst wie früher behandelt. Nach 4-stündigem Schütteln und Stehen über Nacht war fast alles in Lösung gegangen. Man fällt mit viel Wasser und äthert aus, wobei die Substanz in den Aether übergeht. Beim Verdunsten des Letzteren bleibt sie harzig zurück, krystallisirt aber auf Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol. Aus wenig Methylalkohol unter Wasserzusatz wird sie in kleinen, farblosen, bei 141° schmelzenden Nadeln erhalten.

0.2052 g Sbst.: 0.0873 g AgCl.
0.1965 g Sbst.: 0.4048 g CO_2, 0.0893 g H_2O.

$C_{16}H_{17}ClO_5$. Ber. C 56.39, H 4.97, Cl 10.42.
Gef. » 56.19, » 5.05, » 10.52.

Die Substanz ist also aus der Addition gleicher Moleküle Salzsäure und Cörulignon entstandenes Monochlorhydrocörulignon, und auch die Constitution der vorigen Verbindung ist damit bewiesen.

Das Chlor sitzt in dieser und den übrigen halogenirten Verbindungen der Gruppe so fest, dass die Resubstitution durch Wasserstoff ohne sonstige Veränderung der Verbindung nicht gelang.

Diese halogenirten Verbindungen zeigen ferner die Eigenthümlichkeit, dass sie sich mit verdünnter Eisenchlorid- oder Chromsäure-Lösung nicht mehr in die zugehörigen Chinonformen überführen lassen. Worauf dieses sonderbare Verhalten, das früher bereits Hayduck[1]) in meinem Laboratorium an auf anderm Wege erhaltenem Dichlor- und Dibrom-Hydrocörulignon beobachtet hat, beruht, konnte auch diesmal nicht ermittelt werden. Der Gedanke, dass das Molekül in ihnen bereits wieder gespalten, d. h. sie Phenyl- nicht Diphenyl-Derivate seien, ist für die hier aufgeführten Monosubstitutionsproducte schon der Untheilbarkeit der Formel wegen unzulässig, wird aber auch für die Disubstitutionsproducte sowohl ihrem äussern Verhalten als nach Molekularbestimmungen hinfällig, welche Hr. Cand. Essmann auf meine Veranlassung mit Dichlordiacetylhydrocörulignon, das nach Hayduck's Verfahren dargestellt war, nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausführte, wobei statt der berechneten Molekulargrösse 458 gefunden wurde: 447. 440. 427. 442. 448.

Möglicherweise wird sich dieses Verhalten der halogen-substituirten Verbindungen später auf Stereoisomerie zurückführen lassen. Experimentell giebt es die Möglichkeit, eine Beimischung an nicht substituirtem Cörulignon mittels Eisenchlorid- oder Chromsäure-Lösung in ihnen leicht aufzufinden.

Die Salzsäurereaction liefert meist nur Monochlorhydrocörulignone, nur einmal konnte ich auch eine kleine Menge nicht substituirtes Hydrocörulignon nachweisen.

Lässt man sehr starkes alkoholisches Eisenchlorid auf die alkoholische Lösung der Chlorverbindungen — es wurde die obige Aethylverbindung angewandt — einwirken, so entsteht auch kein cörulignonartiger Körper, sondern eine braunrothe, chinonartige Verbindung. 2 g in Alkohol gelöstes Chlorhydroäthylcedriret wurden mit 5 g in Alkohol gelöstem Eisenchlorid versetzt, die dunkelgrüne Mischung nach 5 Minuten filtrirt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Die nun braunrothe Lösung scheidet rothe Kryställchen ab, die sich aus Benzol umkrystallisiren lassen und bei 159° schmelzen. Sie enthielten noch 0.5 pCt. Eisenoxyd. Nach Abzug desselben führte die Analyse zur Formel $C_{18}H_{19}ClO_6$.

0.1835 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

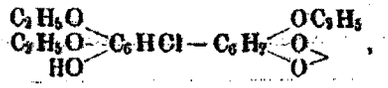
0.1363 g Sbst.: 0.2935 g CO_2, 0.0650 g H_2O.

0.1126 g Sbst.: 0.2429 g CO_2, 0.0545 g H_2O.

$C_{18}H_{19}ClO_6$.	Ber.	C 58.93,	H 5.18,	Cl 9.41.
	Gef.	» 58.84, 59.00,	» 5.38, 5.35,	» 9.49.

[1]) Diese Berichte 9, 928.

Danach könnte die Substanz wohl ein Chinon,



sein.

Aehnlich dem Verhalten der Salzsäure ist das der Bromwasserstoffsäure gegen Cörulignon. Beim Kochen mit wässrigem Bromwasserstoff geht es sehr schnell in ein Gemisch gebromter Hydrocörulignone mit Hydrocörulignon über. Auch mit methylalkoholischem Bromwasserstoff erhält man stets gleichzeitig das nicht halogenirte Reductionsproduct. Zweckmässig werden je 2 g Cörulignon mit der Mischung von 12 ccm Methylalkohol und 7 ccm wässriger Bromwasserstoffsäure (1.49 spec. Gewicht) bis zur schnell erfolgenden Lösung aufgekocht. Gleich darauf tritt Krystallisation des bromirten Hauptproducts ein, während das Hydrocörulignon in der Mutterlauge bleibt oder mit wenig Alkohol entfernt werden kann.

Die Analysen ergaben eine Mischung gleicher Moleküle Monobrom- und Dibrom-Hydrocörulignon.

0.1958 g Sbst.: 0.1250 g AgBr.

0.1818 g Sbst.: 0.3060 g CO_2 und 0.0654 g H_2O.

$C_{16}H_{17}BrO_6 + C_{16}H_{16}Br_2O_6$. Ber. C 45.23, H 3.89, Br 27.09.
Gef. » 45.90, » 4.00, » 27.17.

In gleichem Sinne verhält sich wohl auch Eisessig dem Cörulignon gegenüber, obwohl der Beweis hierfür wegen der harzigen Beschaffenheit der entstehenden Producte hier schwieriger zu führen ist. Kocht man Cörulignon mit Eisessig, so entsteht eine schön tiefbraune Lösung. Aber es wird dabei doch immer nur eine sehr kleine Menge Cörulignon verändert. Erneuert man aber den Eisessig öfter und kocht sehr andauernd, so bekommt man schliesslich alles Cörulignon in Lösung, d. h. umgesetzt. 7 g Cörulignon erforderten hierzu ein 24-stündiges lebhaftes Sieden mit in Summa 2 L Eisessig. Dass eine Cörulignonlösung nicht vorliegt, ergiebt sich daraus, dass beim Erkalten nur sehr wenig Cörulignon auskrystallisirt und dass aromatische Aminbasen mit der Lösung nur sehr wenig Lignonblau liefern. Beim Verdampfen und tagelangem Stehen der ersterwähnten Lösung an der Luft scheidet sich zwar Cörulignon aus, aber so allmählich, dass dasselbe zweifellos von in der Lösung befindlichem Hydrocörulignon herrührt, das sich an der Luft langsam oxydirt. Letzteres lässt sich auch durch Zusatz verdünnter Bichromatlösung, wenn auch nicht in sehr grosser Menge, nachweisen. Also bildet auch der Eisessig beim Kochen das Reductionsproduct einerseits und andrerseits ein Oxydationsproduct, das der Lösung die tiefbraune Färbung verleiht, aber bisher in zur Analyse geeignetem Zustande noch nicht erhalten wurde.

Auf die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Cörulignon denke ich gelegentlich künftig noch einmal zurückzukommen.

Dem Cörulignon gleichen die Lignonfarbstoffe nun sowohl den Reductionsmitteln als den Säuren gegenüber. Nur verlaufen die Reactionen bei den Lignonfarbstoffen weitaus leichter. So gehen diese meist schon in der Kälte, schneller beim Kochen mit alkoholisch-schwefliger Säure in kürzester Zeit in Leucosubstanzen über, während Cörulignon unter gleichen Bedingungen auch nach langer Zeit nur ganz spurenweise angegriffen wird. Da die Leucostufen dieser Farbstoffe gegen den Luftsauerstoff ziemlich beständig sind, so lassen sie sich in dieser Weise leicht darstellen. Meist sind sie harzig; dagegen bildet das Leucohexamethyllignonblau (Derivat des ψ-Cumidins) schöne farblose Nadeln, die sich allmählich oberflächlich hellblau färben.

0.2043 g Sbst.: 0.5622 g CO_2, 0.1407 g H_2O.

$C_{32}H_{38}N_2O_4$. Ber. C 75.00, H 7.03.
Gef. » 75.05, » 7.63.

Eisenchlorid- sowie vorsichtig der Lösung des Leucoproductes zugesetzte Bichromat-Lösung stellen die blaue Farbe wieder her.

Schon in der ersten Abhandlung habe ich mitgetheilt, dass die Lignonfarbstoffe sich in starker alkoholischer Salzsäure lösen, dass dies ein Mittel zu ihrer Trennung vom Cörulignon abgiebt, dass man sich aber wohl hüten muss, sie lange in der alkoholisch salzsauren Lösung zu belassen, da sie sonst unter gleichzeitiger Bildung von Leucosubstanzen zersetzt werden. Dies ist nun, bis auf die ungemein gesteigerte Reactionsgeschwindigkeit, ganz das oben für das Cörulignon erörterte Verhalten. Der Process, der mit Entfärbung endet, wurde in zahlreichen Fällen qualitativ, für das Dimethyllignonblau (*p*-Toluidinfarbstoff) aber etwas ausführlicher durchgeführt. Am besten verfährt man so, dass man den Farbstoff mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure kurz, bis zur hellschmutziggrünen Lösung, aufkocht, mit Wasser fällt, und das fast farblose, in den meisten Lösungsmitteln sehr leichtlösliche Product durch mehrfaches Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn reinigt. So wurde mit guter Ausbeute eine krystallinisch-flockige Substanz erhalten, die sich an der Luft schwach bläut und deren Analyse und Eigenschaften sie als Leucomonochlordimethyllignonblau zu betrachten gestatten.

0.2121 g Sbst.: 0.0570 g AgCl.
0.2008 » » : 10.9 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{28}H_{27}ClN_2O_4$. Ber. Cl 7.21, N 5.71.
Gef. » 6.65, » 6.34.

Hiernach ist das Leucoproduct durch Addition gleicher Moleküle Farbstoff und Säure entstanden. Vorsichtiger Zusatz von Eisenchlorid-Lösung oxydirt zu einem blauen Farbstoff; die Wirkung von Bichromat-

Lösung geht sehr schnell über diesen Punkt hinaus unter Zerstörung des Farbstoffes.

Das Verhalten der Lignonfarbstoffe ist nun sehr leicht verständlich. Dem Wesen nach lässt es sich auf die Chinonnatur des Cörulignons zurückführen. Dass die Empfindlichkeit der Farbstoffe eine weitaus grössere ist, beruht darauf, dass sie an Stelle zweier, sehr indifferenter Methoxyle zwei aromatische Aminreste in das Cörulignonmolekül eingefügt enthalten [1]). Diese basylen Stücke erleichtern zugleich den Zutritt der schädigenden Säuren. Bedenkt man ferner, dass das Princip der Färberei es mit sich bringt, dass die Farbstoffe gelöst zur Verwendung kommen, so wird alles Uebrige klar. Die hier gewonnenen Erfahrungen dürften für die Prognose der Stabilität von Farbstoffen noch öfter in Betracht kommen.

Beiläufig seien hier noch einige Farbstoffe der Gruppe angeführt, welche vor der Erkenntniss ihrer technischen Unverwendbarkeit dargestellt und analysirt worden waren.

Dinitrodimethyllignonblau aus bei 78°—80° schmelzendem *o*-Nitro-*p*-Toluidin, Cörulignon und Eisessig dargestellt. Scheidet sich sehr schwerlöslich aus.

0.1722 g Sbst.: 0.3937 g CO_2, 0.0786 g H_2O.
0.1525 » » : 13 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{28}H_{24}N_4O_8$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.
Gef. » 62.35, » 5.07, » 9.71.

Methylenlignonblau aus Cörulignon und Di-*p*-diamidodiphenylmethan dargestellt. Beide Amidogruppen der Base greifen gleichzeitig in das Cörulignonmolekül ein. Formel:

$$C_{14}H_{12}O_4\left(\begin{matrix}N.C_6H_4\\N.C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH_2\right).$$

Die Substanz ist stark hygroskopisch und erforderte mehrtägiges Trocknen bei 130°.

0.1857 g Sbst.: 0.5038 g CO_2, 0.0870 g H_2O.
0.1757 » » : 10.4 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{27}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 73.97, H 5.02, N 6.39.
Gef. » 73.99, » 5.21, » 6.60.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

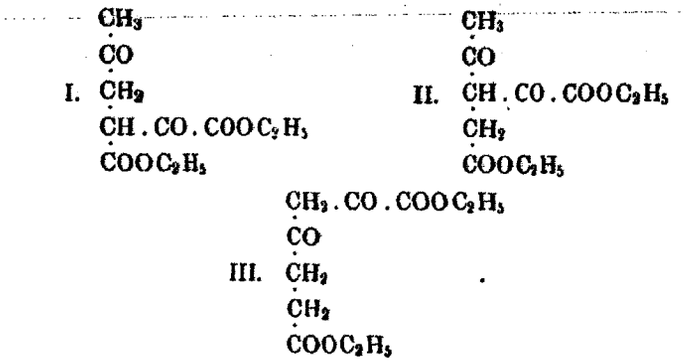
[1]) Die dadurch erzeugte Labilität giebt sich sehr schlagend auch darin kund, dass Lignon- und Leucolignon-Blau beim Kochen mit stärkeren Alkalien Phenylisonitril abspalten, also den Anilinrest mit einem Kohlenstoffatom aus dem Cörulignonring herausreissen.

118. Wilhelm Wislicenus, Karl Goldstein und Max Münzesheimer: Die Constitution des Oxallävulinsäureesters (Diketopimelinsäureester).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Ester der Oxalsäure und Lävulinsäure condensiren sich unter dem Einflusse des Natriumäthylats zu der Natriumverbindung des »Oxallävulinsäureesters«, wie früher mitgetheilt worden ist[1]). Die Constitution dieser Verbindung ist damals nicht festgestellt worden. Aus der Synthese geht sie nicht unmittelbar hervor, weil der Lävulinsäureester dem Oxalester drei reactionsfähige CH_2- bezw. CH_3-Gruppen darbietet. Dementsprechend ist die Entscheidung zwischen folgenden drei Formeln zu treffen:



Die Eisenchloridreaction des Esters, seine Fähigkeit, Metallverbindungen zu geben und sich mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu condensiren, steht mit allen drei Formeln im Einklang. Durch einige gelegentlich angestellte Versuche ist es jetzt bewiesen worden, dass Formel III die richtige ist und dass der Ester somit als

α-γ-Diketopimelinsäureester

mit normaler Kohlenstoffkette (Aethylester der Heptan-2-4-diondisäure) aufzufassen ist.

I. Es ist früher gezeigt worden[2]), dass einer glatten »Kohlenoxydspaltung« nur die eigentlichen Abkömmlinge des Oxalessigesters fähig sind, welche dann in Malonsäureesterderivate übergehen. Bei den Ketonoxalestern tritt die gleiche Reaction erst bei bedeutend höherer Temperatur ein und erfolgt viel weniger glatt. Es lag nahe,

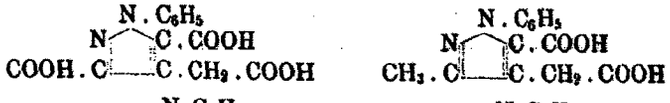
[1]) Diese Berichte 21, 2583.

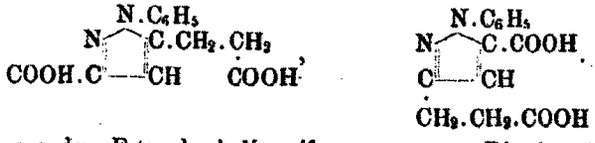
[2]) Diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.

diese Spaltungsreaction zur Constitutionsbestimmung zu benutzen. Es hat sich nun herausgestellt, dass der Oxallävulinsäureester beim Erhitzen durchaus keine glatte Spaltung erleidet. Dieser Umstand spricht gegen Formel I, die den Ester als Acetonyl-Oxalessigester erscheinen lässt. Da nun das auftretende Destillat auch nicht der wohlbekannte Acetbernsteinsäureester ist, dessen Bildung man beim Erhitzen einer Substanz von der Formel II erwarten sollte, so ist auch diese Formel zu verwerfen und es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel III übrig. Leider konnte die Natur des erwähnten Destillates nicht festgestellt werden, sodass ein directer Beweis für die Formel III auf diesem Wege nicht zu erbringen war.

II. Das früher beschriebene »Pyrazolderivat« aus dem Oxallävulinsäureester muss — den drei oben angegebenen Formeln entsprechend — der Ester einer der sechs folgenden Säuren sein:

I. 

II. 

III. 

Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Dicarbonsäure zeigt nun die bemerkenswerthe Eigenschaft, beim Erhitzen — selbst bis zur Siedetemperatur — nur eine Carboxylgruppe abzuspalten[1]), was wohl auch besser mit einer der unter II und III angeführten Constitutionsformeln übereinstimmt.

III. Beim Kochen des Oxallävulinsäureesters mit 20-procentiger Schwefelsäure entsteht unter einfacher Verseifung:

$$C_{11}H_{16}O_6 + 2\,H_2O = C_7H_8O_6 + 2\,C_2H_5.OH,$$

die Oxallävulinsäure, welche noch die Eisenchloridreaction zeigt. Es ist nun ganz ausgeschlossen, dass ein Oxalessigester-Abkömmling einer derartigen Verseifung ohne gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure unterworfen werden könnte und dies spricht wieder gegen die Formel I.

---

[1]) Die hierbei entstehende Monocarbonsäure ergab bei der Oxydation eine allerdings nur kleine Menge einer Base, deren Chlorplatinat sich bei 175° zersetzte und somit Eigenschaften zeigte, die an das von Knorr und Balbiano dargestellte 1-Phenylpyrazol erinnern. Dies würde wieder auf Formel III hinweisen.

IV. Ist somit sicher nachgewiesen, dass der Ester nicht die Formel I des »Acetonyloxalessigesters« haben kann, so beruht die Ausschliessung von Formel II noch auf einer etwas weniger sichern Basis, nämlich auf dem Fehlen des Acetbernsteinsäureesters unter den Producten der Kohlenoxydspaltung. Der endgültige Beweis für die Richtigkeit der Formel III wurde schliesslich erbracht durch die Reduction des Oxallävulinsäureesters zu normaler Pimelinsäure[1]).

V. Abgesehen von dem geführten Constitutionsbeweis für den Oxallävulinsäureester ergiebt sich noch eine weitere nicht uninteressante Thatsache aus diesen Versuchen, nämlich die, dass der Oxalester von den drei Gruppen des Lävulinsäureesters die durch die Nachbarschaft der Ketongruppe reactionsfähig gemachte Methylgruppe vor den beiden Methylengruppen bevorzugt, von denen die eine neben der Ketongruppe, die andere neben der Carbäthoxylgruppe steht. Es wird dadurch eine Beobachtung von Claisen und Erhardt[2]) bestätigt und ergänzt, welche nachgewiesen haben, dass bei der Condensation von Essigester mit Ketonen von der Formel

$$R . CH_2 . CO . CH_3$$

die Methylgruppe der Methylengruppe an Reactionsfähigkeit überlegen ist.

Bezüglich der Eigenschaften des Oxallävulinsäureesters ist nachzutragen, dass er bei starker Abkühlung erstarrt und den Schmelzpunkt 19° zeigt, welches ein Anhalt dafür ist, dass wirklich ein einheitlicher Körper vorliegt.

Verhalten beim Erhitzen. Destillirt man den Ester langsam unter gewöhnlichem Luftdruck, so spaltet er Kohlenoxyd ab und liefert ein Lävulinsäureester-ähnlich riechendes Destillat. Die Spaltung verläuft aber durchaus nicht glatt. Von beiden Producten entstehen nur etwa 40 pCt. der zu erwartenden Mengen. Der grössere Theil bleibt als verkohlende Masse im Destillationsgefäss zurück. Das Destillat siedet unter 14 mm Druck bei etwa 105°. Vollständig gereinigt konnte es nicht werden, sodass die Untersuchung in dieser Richtung nicht abgeschlossen ist. Dass es kein Acetbernsteinsäureester ist, zeigt der Mangel der Eisenchloridreaction. Mit Phenylhydrazin reagirt das Product unter Bildung eines sehr veränderlichen, aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 112° krystallisirenden Körpers.

Pyrazolderivate aus Oxallävulinsäureester.

Nachdem die Constitution des Oxallävulinsäureesters festgestellt ist, muss das früher[3]) beschriebene Pyrazolderivat vom Schmp.

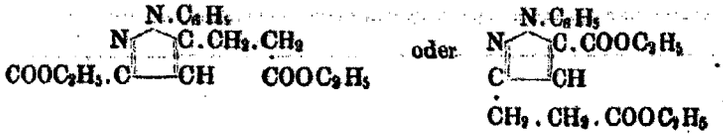
---

[1]) Antheil des Hrn. Münzesheimer an den Versuchen. Ws.

[2]) Diese Berichte 22, 1016; Journ. für prakt. Chem. 52, 76.

[3]) Diese Berichte 21, 2585.

83—84° der Diäthylester einer 1-Phenylpyrazolcarbonpropionsäure sein und eine der beiden folgenden Formeln besitzen:



Die aus diesem Ester durch Verseifung hervorgehende Dicarbonsäure (Schmp. 165—167°) spaltet beim Erhitzen im Oelbade auf etwa 200—210° Kohlendioxyd ab und geht in die

1-Phenylpyrazol-(3- oder 5-)-Propionsäure

über. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 120° und siedet unter einem Drucke von 20 mm bei 235° unzersetzt. Ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Ein in diese Dämpfe gebrachter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn färbt sich intensiv kirschroth.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.
Gef. » 66.27, » 6.01, » 13.16.

Das Silbersalz, aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure gefällt, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag.

$C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$. Ber. Ag 33.44. Gef. Ag 33.77.

Oxallävulinsäure (Diketopimelinsäure),
$COOH.CO.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$.

Beim Erwärmen von Oxallävulinsäureester mit etwa 20-procentiger Schwefelsäure[1]) bis zur Lösung des Esters entsteht die Oxallävulinsäure, die man durch oft wiederholtes Ausäthern der sauren Lösung und Verdunsten des Aethers zunächst als unreine, syrupartige, braun gefärbte Masse gewinnt. Durch Ausziehen mit heissem Benzol kann sie in krystallisirtem Zustande erhalten werden, ist jedoch wegen ihrer Veränderlichkeit bei wiederholtem Umkrystallisiren schwer vollständig zu reinigen. Die Ausbeute betrug etwa 10 pCt. vom angewendeten Ester. Zwischen 100 und 125° schmolz die Säure unzersetzt; der Schmelzpunkt wird von Verunreinigungen sehr beeinflusst. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser, schwerer in Benzol und unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sie Oxalsäure ab. Bei der Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Lävulinsäure, welch' letztere durch Ueberführung in das charakteristische Silbersalz und das bei 108° schmelzende Phe-

[1]) Nach später gemachten Erfahrungen an ähnlichen Estern dürfte eine stärkere Schwefelsäure geeigneter sein, weil sie bei gewöhnlicher Temperatur verseifend wirkt.

nylhydrazon nachgewiesen wurde. Eine concentrirte Lösung der Säure giebt mit Phenylhydrazin die früher beschriebene, bei 167—169° schmelzende Phenylpyrazolcarbonpropionsäure. Alle diese Beobachtungen beweisen, dass in der That Oxallävulinsäure vorliegt. Zur Analyse wurde sie in das Silbersalz übergeführt, welches erst weiss und flockig ausfällt, sich aber rasch in feine Krystallnädelchen verwandelt und bald dunkel färbt.

$C_7H_8O_6Ag_2$. Ber. C 20.89, H 1.49, Ag 53.74.
Gef. » 20.90, » 1.98, » 53.33.

Reduction des Oxallävulinsäureesters.

Den Oxallävulinsäureester direct mit Jodwasserstoffsäure zu Pimelinsäure zu reduciren gelang nicht. Es wurde deshalb zunächst eine ätherische Lösung des Esters nach dem Verfahren von H. Wislicenus[1]) so lange mit Wasser und Aluminiumamalgam behandelt, bis eine Probe der Lösung, mit Alkohol verdünnt, keine Eisenchloridreaction mehr gab. Ein Theil des Oxallävulinsäureesters fand sich unverändert in dem Thonerdeschlamm, wohl als Aluminiumverbindung, wieder und konnte daraus durch Ansäuern zurückgewonnen werden. Etwa die Hälfte war aber reducirt und fand sich in dem ätherischen Filtrat nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gelblich gefärbtes Oel, das unter einem Drucke von 16 mm bei ca. 210° destillirte. Nach der Analyse ist eine Ketogruppe reducirt worden:

$$C_{11}H_{16}O_6 + H_2 = C_{11}H_{18}O_6$$

(Keto-oxypimelinsäureester).

$C_{11}H_{18}O_6$. Ber. C 53.65, H 7.31.
Gef. » 53.48, » 7.32.

Dieser Ester lässt sich nun weiter reduciren. Er wurde mit einem reichlichen Ueberschusse rauchender Jodwasserstoffsäure und der berechneten Menge rothen Phosphors im Rohr mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten etwas verdünnt, filtrirt, mit Natriumthiosulfat entfärbt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde die normale Pimelinsäure gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 102—104° zeigte. Aus 2 g Ester des mit Aluminiumamalgam reducirten Esters wurden 0.8 g Pimelinsäure erhalten.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.39, » 7.53.

Es ist hierdurch eine unverzweigte Kette von 7 Kohlenstoffatomen im Oxallävulinsäureester nachgewiesen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 54, 60.

119. M. Scholtz: Einfluss der Constitution auf die Ringbildung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingeg. am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich kürzlich mitgetheilt habe [1]), findet bei der Einwirkung primärer Amine auf *o*-Xylylenbromid eine ganz bestimmte Gesetzmässigkeit statt, indem aliphatische Amine, sowie solche aromatische Amine, deren Amidogruppe keinen *o*-ständigen Substituenten besitzt, mit *o*-Xylylenbromid Derivate des Dihydroisoindols bilden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2N.X = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.X + 2\,HBr,$$

während *o*-substituirte aromatische Amine zu Derivaten des Xylylendiamins führen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,H_2N.X = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.X\\CH_2.NH.X\end{matrix} + 2\,HBr,$$

eine Erscheinung, welche sich durch den störenden Einfluss erklärt, den der *o*-Substituent auf die Ringschliessung ausübt.

Ich habe leider erst nachträglich bemerkt, dass die Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Anilin schon 1884 von Leser [2]) untersucht worden ist, welcher angiebt, dabei zum Diphenyl-*o*-xylylendiamin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_5\\CH_2.NH.C_6H_5\end{matrix}$, gelangt zu sein. Der Weg, welchen Leser einschlug, weicht allerdings von dem meinigen, der zum *N*-Phenyl-Dihydroisoindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_5$, führte, ab, immerhin würde aber die Entstehung des Diphenyl-*o*-xylylendiamins der oben erwähnten Gesetzmässigkeit widersprechen. Ich habe daher nochmals *o*-Xylylenbromid auf Anilin genau unter den von Leser angegebenen Bedingungen einwirken lassen, aber wiederum Phenyldihydroisoindol erhalten (s. experimentellen Theil). Da auch nach der Beschreibung, welche Leser von seiner Verbindung giebt, diese bis auf eine geringe Differenz des Schmelzpunktes mit dem, schon in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Körper übereinstimmt, so ist es zweifellos, dass er nicht Diphenyl-*o*-xylylendiamin, sondern *N*-Phenyldihydroisoindol in Händen gehabt hat.

Bisher habe ich nur den störenden Einfluss der Gruppen CH_3, OCH_3 und des zweiten Benzolkerns des Naphtalins auf die Ringschliessung nachgewiesen. Zur Prüfung, in wie weit ein solcher Einfluss auch andern Atomgruppen, bezw. einzelnen Elementen zukommt, habe ich nunmehr auch aromatische Amine mit den Substituenten Br, Cl,

[1]) Diese Berichte 31, 414. [2]) Diese Berichte 17, 1825.

NO_2 und COOH geprüft und dabei ausnahmslos bestätigt gefunden, dass ein *o*-Substituent die Ringschliessung verhindert. Von Brom- und Chlor-Anilinen konnten bisher erst die *m*- und *p*-Verbindungen untersucht werden, welche die entsprechenden Dihydroisoindolderivate liefern:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4Br \text{ bezw. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4Cl.$$

Hingegen wurden alle drei Nitraniline und ferner *o*- und *m*-Amidobenzoësäure zur Prüfung herangezogen, und zwar lieferten, wie zu erwarten, die *o*-Verbindungen die entsprechenden Xylylendiaminderivate,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_4.NO_2\\CH_2.NH.C_6H_4.NO_2\end{matrix} \text{ bezw. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH.C_6H_4.COOH\\CH_2.NH.C_6H_4.COOH,\end{matrix}$$

die *m*- und *p*-Verbindungen Dihydroisoindolderivate,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.NO_2 \text{ bezw. } C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_6H_4.COOH.$$

Alle diese Körper besitzen keine basischen Eigenschaften, die aus den beiden Amidobenzoësäuren entstehenden Verbindungen zeigen vielmehr deutlichen Säurecharakter. Die Dihydroisoindolphenylencarbonsäure ist ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit ihrer Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salze, welche sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen in sehr schönen Krystallen ausscheiden.

Experimenteller Theil.

Die Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Anilin hatte ich in Chloroform-Lösung vorgenommen, wobei unter Selbsterwärmung die Bildung des *N*-Phenyldihydroisoindols erfolgte [1]).

Leser liess hingegen das Dibromid »mit einem grossen Ueberschuss« von Anilin in alkoholischer Lösung 1 Stunde kochen, wobei Diphenyl-*o*-xylylendiamin entstanden sein soll [2]). Ich verwandte bei der Wiederholung der Reaction auf 5 g Xylylenbromid 20 g Anilin und verfuhr im Uebrigen genau nach Leser's Angaben. Beim Kochen färbte sich die Lösung nur blass rosa und beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser fiel sofort ein rein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Nach der Reinigung desselben durch Lösen in concentrirter Salzsäure, Fällen durch Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schliesslich farblose, glänzende Blättchen erhalten, die, wie die Analyse zeigt, Phenyldihydroisoindol darstellen.

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.1, H 6.7.
Gef. » 86.0, » 6.8.

---

[1]) Diese Berichte 31, 421. [2]) Diese Berichte 17, 1825.

Diphenyl-*o*-xylylendiamin, $C_{20}H_{20}N_2$, würde 83.3 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff ergeben. Den Schmelzpunkt giebt Leser zu 172° an. Ich fand ihn bei raschem Erhitzen bei 170—171°, dahin ist also meine frühere Angabe über den Schmelzpunkt des Phenyldihydroisoindols (165°) zu corrigiren.

Die Brom- und Chlor-Aniline liess ich, wie früher die Homologen des Anilins [1]), in Chloroform-Lösung auf *o*-Xylylenbromid wirken, wobei sich stets unter geringer Erwärmung nach kurzer Zeit bromwasserstoffsaure Base abschied. Von dieser wurde abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet und der hinterbleibende Rückstand zur Entfernung unveränderter Base mit verdünnter heisser Salzsäure durchschüttelt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde schliesslich mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt.

m-Bromanilin liefert nach diesem Verfahren farblose Nadeln, die bei 112° schmelzen, die sich sowohl aus Alkohol, wie aus Eisessig gut umkrystallisiren lassen, in Aceton und in Benzol sehr leicht, in Ligroïn nur wenig löslich sind.

Die Verbindung stellt das *m*-Bromphenyldihydroisoindol dar:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>N.C_6H_4Br.$$

$C_{14}H_{12}NBr$. Ber. C 61.3, H 4.4.
Gef. » 61.0, » 4.7.

Die entsprechende Verbindung aus *o*-Xylylenbromid und *p*-Bromanilin bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Dieselben sind in Alkohol nur wenig löslich, besser eignet sich Eisessig zum Umkrystallisiren. Sehr leicht löst sich die Verbindung auch in Benzol und in Aceton.

$C_{14}H_{12}NBr$. Ber. C 61.3, H 4.4.
Gef. » 61.5, » 4.5.

Das *m*-Chlorphenyldihydroisoindol,

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>N.C_6H_4Cl,$$

krystallisirt aus Alkohol, in welchem es nur mässig löslich ist, in baumförmig gruppirten Nadeln. Leicht löslich ist die Verbindung in Aceton, Benzol und heissem Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°.

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. C 78.2, H 5.2.
Gef. » 72.9, » 5.3.

Das *p*-Chlorphenyldihydroisoindol schmilzt bei 170°. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, aus Eisessig in sehr feinen Nadeln. In sehr schönen langen Nadeln erhält

[1]) Diese Berichte 31, 421.

man es durch Versetzen der Lösung in Benzol, worin es sehr leicht löslich, mit Ligroïn.

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. C 73.2, H 5.2.
Gef. » 73.2, » 5.3.

o-Nitranilin und Xylylenbromid wirken in Chloroform-Lösung in der Kälte scheinbar nicht auf einander ein. Erst beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich dunkler, ohne dass Krystallabscheidung eintritt. Wird die Lösung nach etwa halbstündigem Kochen eingedampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand. Nach wiederholtem Auskochen mit verdünnter Salzsäure erhält man eine auch in Alkohol unlösliche Krystallmasse, die aus Eisessig und aus Benzol sehr gut umkrystallisirt werden kann und dann in gelben Nadeln erhalten wird. Am schönsten erhält man dieselbe durch Versetzen der Benzollösung mit Ligroïn. Schmelzpunkt 211–212°. Die Verbindung stellt Di-*o*-nitrophenylxylylendiamin dar:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . NH . C_6H_4 . NO_2 \\ CH_2 . NH . C_6H_4 . NO_2 \end{cases}$$

$C_{20}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 63.4, H 4.7.
Gef. » 63.2, » 5.0.

m-Nitranilin ist in kaltem Chloroform nur wenig löslich, es wurde daher in alkoholischer Lösung mit Xylylenbromid zusammengebracht. Auch hier erfolgte in der Kälte keine Einwirkung, die Lösung wurde daher eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Auch jetzt hatte noch keine Krystallabscheidung stattgefunden. Durch dasselbe Verfahren, wie beim *o*-Nitranilin, wurde schliesslich eine gelbbraune Krytallmasse isolirt, die in Alkohol nahezu unlöslich ist, sich hingegen in heissem Eisessig leicht löst, aus dem sie in langen, orangerothen, glänzenden Nadeln ausfällt. Auch in heissem Aceton, sowie in Benzol, ist die Verbindung leicht löslich. Sie stellt das *m*-Nitrophenyldihydroisoindol dar:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} > N . C_6H_4 . NO_2.$$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 70.0, H 5.0.
Gef. » 69.8, » 5.1.

Auch das *p*-Nitrophenyldihydroisoindol wurde durch einstündiges Kochen von *o*-Xylylenbromid und *p*-Nitranilin in alkoholischer Lösung erhalten und auf dieselbe Weise isolirt, wie die *m*-Verbindung. Es bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe Nadeln, die in Alkohol gar nicht, in Benzol sehr wenig löslich sind.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 70.0, H 5.0.
Gef. » 69.7, » 5.2.

Die Einwirkung der *o*-, sowie der *m*-Amidobenzoësäure auf *o*-Xylylenbromid geschah ebenfalls in alkoholischer Lösung. Es zeigte

sich hierbei die auch bei anderen Verbindungen beobachtete Erscheinung, dass die *o*-Verbindung viel schwerer reagirt, als die *m*- oder *p*-Verbindungen. Lässt man *o*-Amidobenzoësäure und Xylylenbromid in alkoholischer Lösung in der Kälte stehen, so tritt im Laufe einiger Stunden nur eine sehr geringe Krystallabscheidung ein, wird aber jetzt kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, so fällt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag. Dieser stellt die neue Verbindung dar, während das gleichzeitig entstandene bromwasserstoffsaure Salz der *o*-Amidobenzoësäure in Lösung bleibt. Die Xylylen-*bis*-aminobenzoësäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 . NH . C_6H_4 . COOH \\ CH_2 . NH . C_6H_4 . COOH \end{matrix},$$

ist unlöslich in Wasser, Aceton, Eisessig und Benzol. Löslich ist sie in heissem Acetessigester, aus dem sie in kurzen Prismen wieder ausfällt. In heissem Alkohol löst sie sich sehr wenig, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In Natronlauge löst sich die Säure sehr leicht und wird durch Salzsäure als schneeweisses, amorphes Pulver wieder ausgefällt. Bei 245° beginnt sie, sich zu bräunen, um bei 259—260° unter Aufschäumen zu schmelzen.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 70.2, H 5.1.
Gef. » 69.8, » 5.3.

Wie in Natronlauge, ist die Säure auch in Kalilauge und in Ammoniak leicht löslich. Aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes wird durch Silbernitrat ein weisses, amorphes, in Salpetersäure lösliches Silbersalz gefällt, das in sehr viel heissem Wasser löslich ist, aus dem es sich beim Erkalten als weisser, pulveriger Niederschlag abscheidet. Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Kupfersulfat als hellgrüner, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in kochendem Wasser nur in Spuren löst. Das Baryum- und Calcium-Salz fallen als weisse amorphe Niederschläge, die sich in heissem Wasser lösen und als krystallinische Pulver wieder ausfallen.

m-Amidobenzoësäure wirkt in alkoholischer Lösung schon in der Kälte auf *o*-Xylylenbromid. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 246 — 247°. Die Verbindung ist Dihydroisoindolbenzoësäure: (Carboxyphenyl-Dihydroisoindol),

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_4 . COOH.$$

$C_{15}H_{13}NO_2$. Ber. C 75.3, H 5.4.
Gef. » 75.4, » 5.5.

In Alkohol und Wasser ist die Säure unlöslich. Bemerkenswerth ist die Schwerlöslichkeit ihres Kalium-, Natrium- und Ammonium-Salzes.

Löst man sie in heisser Natronlauge, so scheiden sich auch aus sehr verdünnter Lösung beim Erkalten centimeterlange, zarte Nadeln aus. Das Kaliumsalz, ebenso dargestellt, bildet seidenglänzende Blättchen, das Ammoniumsalz sehr feine, spinnwebartig verschlungene Nadeln. In heissem Barytwasser löst sich die Säure nur wenig. Aus dieser Lösung scheidet sich das Baryumsalz beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, glänzenden Nadeln ab.

120. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Die Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure.

(Eingegangen am 21. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Unsere Untersuchungen über die Salze der Ueberuransäure haben gezeigt, dass Metallhyperoxyde sich mit dieser Säure zu salzartigen Verbindungen vereinigen.

Auf Grund dieser Untersuchungen haben wir es für wahrscheinlich gehalten, dass die Fähigkeit zur Vereinigung mit Metallhyperoxyden keine ausschliessliche Eigenschaft der Ueberuransäure ist, sondern dass wahrscheinlich alle Hyperoxyde (oder die sogenannten »Uebersäuren«) analoge Verbindungen bilden können. Unsere Versuche in dieser Richtung haben positive Resultate gegeben, welche wir in dieser Notiz veröffentlichen wollen.

Unsere Studien haben wir mit den Salzen der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure begonnen.

Da alle Verbindungen der Metallhyperoxyde mit Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure sehr unbeständig sind und sich rasch zersetzen, so erfordert die Herstellung derselben einige specielle Manipulationen, welche anzuführen uns rathsam erscheint; ferner sollen einige allgemeine Eigenschaften dieser Verbindungen mitgetheilt werden. Zur Herstellung der Salze der Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nahmen wir als Ausgangsmaterial die Hyperwolframate und Hypermolybdate des Natriums und Kaliums, welche wir nach Péchard's[1]) Methode erhielten. Zu der bis —2° abgekühlten Hyperwolframat- oder Hypermolybdat-Lösung setzten wir eine bestimmte Menge der abgekühlten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und der Base hinzu und bekamen nach Zusatz von bis —12° abgekühltem Alkohol Niederschläge; diese Niederschläge wurden einige Zeit bei —12° gelassen, darauf mit abgekühltem Alkohol und später mit Aether auf einem abgekühlten Trichter gewaschen. Danach wurden die Niederschläge auf eine poröse Thonplatte gebracht, und das luft-

[1]) Compt. rend. 112, 1050.

trockne Salz der Analyse unterworfen. Alle diese Salze zersetzen sich bei der Einwirkung von Wasser unter mehr oder weniger energischer Sauerstoffentwickelung; deshalb sind wir bei der Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes so verfahren, dass wir eine abgewogene Quantität Salz in bis —6° abgekühlte verdünnte Schwefelsäure brachten, mit Chamäleonlösung titrirten und sodann das Titriren in der Wärme vollendeten. Bei der Einwirkung einer Lösung von Jodkalium auf alle diese Salze wird Jod frei. Concentrirte Schwefelsäure ruft die Bildung von Ozon hervor, schwache Schwefelsäure die von Wasserstoffhyperoxyd.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung der erhaltenen Salze über.

Das überwolframsaure Natriumhyperoxyd,
$Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2 + (Na_2O_2)_2 WO_4 + 7 H_2O$.

Dieses Salz wurde bei der Einwirkung der abgekühlten Lösungen von Natronlauge (wobei auf $NaWO_4$ 3 Moleküle Natronlauge genommen wurden) und Wasserstoffsuperoxyd auf die abgekühlte Lösung von Natriumhyperwolframat $NaWO_4$ erhalten. Die erhaltene gelbe Lösung wurde, wie es oben erklärt ist, mit Alkohol gefällt, wobei sich eine dichte gelbe Masse absetzt, welche sich beim Zerreiben unter Alkohol in ein gelbes Pulver verwandelt; nach dem Abwaschen, wie es oben beschrieben ist, wurde das Salz auf einer porösen Thonplatte abgepresst. Das Salz ist gelb, geht aber bei langem Stehen an der Luft in Weiss über. — Diese Veränderung der Farbe ist mit Verlust von Wasser und Sauerstoff begleitet. Bei dem Auflösen im Wasser bemerkt man energische Sauerstoffentwickelung; in wässriger Lösung des Salzes kann man Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, welches aus der Lösung durch Aether ausgezogen werden kann.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:
$Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2 + (Na_2O_2)_2 WO_4 + 7 H_2O$.

Ber. Na_2O 20.9, WO_3 52.13, H_2O_2 22.92.
Gef. » 20.44, » 51.89, » 23.2.

Die Daten der Analyse und die Eigenschaften dieses Salzes deuten darauf, dass es eine Combination des sauren Salzes $Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2$ (wir nennen saures Salz das Salz von der Zusammensetzung: $R_2O_2 . WO_4 . H_2O_2$) mit dem neutralen $(Na_2O_2)_2 . WO_4$ ist; deshalb versuchten wir das neutrale, sowie das saure Salz einzeln zu erhalten.

Saures überwolframsaures Natriumhyperoxyd,
$Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2$,

wurde bei der Einwirkung der abgekühlten Lösungen von Natronlauge (auf $NaWO_4$ wurden $1^1/_2$ Moleküle Natronlauge genommen) und Wasserstoffsuperoxyd, von welchem 6-mal mehr zugegossen wurde, als berechnet war,

auf die abgekühlte Lösung von Natriumhyperwolframat erhalten; bei der Fällung der erhaltenen Lösung durch Alkohol entsteht eine klebrige gelbe Masse, welche beim Zerreiben unter Alkohol, nach Abwaschen mit Alkohol und Aether und nach dem Uebertragen auf eine poröse Thonplatte sich in ein gelbes Pulver verwandelt.

Dieses Salz ist sehr unbeständig und zersetzt sich bei der Einwirkung von Wasser, wobei Sauerstoff unter starkem Aufbrausen entwickelt wird; an der Luft zersetzt es sich langsam, ebenfalls unter Entwickelung von Sauerstoff. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter schwachem Verpuffen. —

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2$. Ber. Na_2O 17.22, WO_3 64.44, H_2O_2 28.33.
Gef. » 17.4, » 63.7, » 27.8.

Alle unsere Versuche, das neutrale Salz $(Na_2O_2)_2 . WO_4$ herzustellen, sind nicht gelungen.

Ueberwolframsaures Kaliumhyperoxyd, $K_2O_4 . WO_4 . H_2O$.

Zur Herstellung dieses Salzes setzten wir zu der abgekühlten Lösung von KWO_4 eine berechnete Menge (auf $KWO_4 : 3 KOH$) von Kalilauge und einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zu. Bei der Fällung durch Alkohol setzt sich ein blassgelber Niederschlag ab; beim Abtrocknen auf der Thonplatte verblasst das Salz, aber behält trotzdem einen rosagelben Schimmer. Beim Zerreiben explodirt dieses Salz. Es explodirt ebenfalls bei raschem Erwärmen bis 80°; bei allmählicher Erwärmung zersetzt es sich langsam unter Sauerstoffentwickelung. Dieses Salz, ebenso wie das Natriumsalz, entwickelt Sauerstoff bei der Einwirkung von Wasser, aber weit weniger energisch; in der wässrigen Lösung ist freies Wasserstoffsuperoxyd enthalten; das Kaliumsalz ist überhaupt verhältnissmässig viel beständiger, als das Natriumsalz: so verliert es nicht an Gewicht, wenn es sogar 24 Stunden lang in der Kälte bei 0° über Schwefelsäure steht; bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur zersetzt es sich unter Sauerstoffentwickelung.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$K_2O_4 . WO_4 . H_2O$. Ber. K_2O 23.1, WO_3 56.83, H_2O_2 33.31.
Gef. » 23.87, » 56.4, » 32.4, 32.39.

Folglich ist aus den angegebenen Eigenschaften des Salzes und den Daten der Analyse zu sehen, dass die Ueberwolframsäure sich nicht nur mit den Hyperoxyden des Typus R_2O_2, sondern auch mit solchen wie K_2O_4 verbindet.

Um das neutrale Kaliumsalz der Ueberwolframsäure zu bekommen, haben wir einen Ueberschuss von Kalilauge genommen, aber auch unter solchen Bedingungen blieben unsere Bemühungen ohne Erfolg.

Beim Vergleiche der Salze der Ueberuransäure mit denen der Ueberwolframsäure können wir sehen, dass mit dem Abnehmen des Atomgewichtes des Elementes, welches die Uebersäure bildet, sich auch die Beständigkeit der Salze vermindert: während die Salze der Ueberuransäure bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und bei der Einwirkung von Wasser keinen Sauerstoff entwickeln, zersetzen sich im Gegentheil die Salze der Ueberwolframsäure sehr rasch unter Entwickelung von Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser. — Der Einfluss des Atomgewichtes auf die Beständigkeit der Salze wird besonders an den Salzen der Uebermolybdänsäure bemerkbar.

Saures übermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd,

$$K_2O_2 . MoO_3 . H_2O_2,$$

wurde bei der Einwirkung einer berechneten Menge von Kalilauge (auf $KMoO_4 : 3\,KOH$) und eines kleinen Ueberschusses an Wasserstoffsuperoxyd auf die abgekühlte Lösung von $KMoO_4$ erhalten; beim Zusetzen von Aetzkali bildet sich eine rothe Lösung; beim Zugiessen von Alkohol zu dieser Lösung entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welcher rasch auf einem abgekühlten Trichter abgezogen und nach Abwaschen mit Alkohol und Aether auf eine abgekühlte poröse Thonplatte gelegt wurde. Das frischzubereitete lufttrockne Salz behält seine ziegelrothe Farbe nicht lange. Beim Verweilen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ändert das Salz seine Farbe und wird blassroth. Diese Veränderungen der Farbe werden von Verlust an Sauerstoff begleitet, wie es unsere Analysen zeigen.

Bei langem Verweilen an der Luft verliert das Salz weiter Sauerstoff und wird gelb. Beim Zerreiben explodirt dieses Salz gleich dem Kaliumsalze der Ueberwolframsäure; in einer compacten Masse zersetzt sich dieses Salz wegen Selbsterwärmung und explodirt ohne äussere Einwirkungen. Bei der Einwirkung von Wasser entwickelt es energisch Sauerstoff unter Aufbrausen.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

$K_2O_2 . MoO_4 . H_2O_2$.	Ber.	K_2O 30.92,	MoO_3 47.36,	H_2O_2 33.55.
	Gef.	» 31.2,	» 47.15,	» 33.7.

Wir haben oben erwähnt, dass dieses Salz beim Verweilen an der Luft seine Farbe ändert, indem diese aus Dunkelroth in Blassroth übergeht; die Bestimmung der Menge von Wasserstoffsuperoxyd hat gezeigt, dass dieses Salz 21.2 pCt. Wasserstoffsuperoxyd enthält anstatt 33.7 pCt. Wasserstoffsuperoxyd, welches das dunkelrothe Salz charakterisirt.

Das übermolybdänsaure Natriumhyperoxyd setzt sich nach Zusatz von Alkohol zu der Lösung ab, welche durch die Wirkung von Aetznatron und Wasserstoffsuperoxyd auf $NaMoO_4$

(auf $NaMoO_4 - 3NaOH$) entsteht; es hat das Aussehen eines gelben Oeles, welches sich schon bei —10° zersetzt; deshalb konnte auch dieses Salz nicht analysirt werden.

Aus den angegebenen Eigenschaften der Salze ist zu ersehen, dass sie noch unbeständiger, als die Salze der Ueberwolframsäure sind; auf Grund dessen kann man vermuthen, dass das nächstfolgende Element dieser Gruppe mit geringerem Atomgewicht, nämlich das Chrom, sich als Ueberchromsäure mit den Kalium- und Natrium-Hyperoxyden nicht verbinden wird. — Ausserdem zeigen die Analysen, dass die Ueberwolframsäure und Uebermolybdänsäure nicht nur Hyperoxyde der Zusammensetzung W_2O_7 und Mo_2O_7, sondern auch Hyperoxyde vom Typus der Ueberuransäure, nämlich WO_4 und MoO_4, bilden.

Odessa, Universität.

121. A. Hantzsch: Notizen über Diazocyanide und die Reaction von Diazokörpern mit Benzolsulfinsäure.

(Eingegangen am 25. März.)

Die folgende kurze Mittheilung ist nur als Ergänzung meiner früheren Arbeiten über die betreffenden Diazokörper anzusehen.

Wie von O. W. Schultze[1]) gefunden und von K. Danziger[2]) bestätigt wurde, entstehen die labilen Syndiazocyanide primär durch Eintragen von Cyankalium in die stets schwach sauer zu haltende Diazoniumsalz-Lösung, und die stabilen Antidiazocyanide secundär durch Umlagerung der Syncyanide, während nach Gabriel[3]), wie ich mit O. W. Schultze bestätigte, durch umgekehrtes Verfahren — Eintragen des Diazoniumsalzes in überschüssiges, also stets alkalisch reagirendes Cyankalium — die von uns als Diazoimidocyanide, R.N:N.C(NH).CN, erkannten Blausäure-Additionsproducte gebildet werden. Diese Regel wird indess manchmal modificirt und namentlich dann durchbrochen, wenn nicht alle drei möglichen Körper bestehen. So entsteht in der Pseudocumolreihe, in der nur ein einziges Product isolirt werden konnte, unter beiden Reactionsbedingungen stets nur ein und dasselbe, tiefrothe, nicht isomerisirbare Pseudocumoldiazocyanid, $C_6H_2(CH_3)_3$.N:N.CN, vom Schmp. 38—39°, welches wegen seiner Labilität und enormen Kuppelungsfähigkeit wohl sicher der Synreihe zugehört. Dieses bereits von Danziger und mir beschriebene[4]), aber wegen

[1]) Diese Berichte 28, 666. [2]) Diese Berichte 30, 2529.
[3]) Diese Berichte 12, 1637. [4]) Diese Berichte 30, 2544.

der Zersetzlichkeit in heisser Jahreszeit nicht analysirbare Cyanid liess sich im Winter einige Zeit unverändert aufbewahren und auch analysiren:

$C_{10}H_{13}N_3$. Ber. C 69.3, H 6.3.
Gef. » 69.0, » 6.4.

Zur Bildung der Diazocyanide und deren Blausäure-Additionsproducte, der Diazoimidocyanide, ferner noch Folgendes:

Syndiazocyanide lassen sich allerdings gemäss der Vorschrift von O. W. Schultze und mir unbedingt stets am besten in saurer Lösung, also durch Eintragen von Cyankalium in angesäuerte Diazoniumsalzlösung isoliren; dagegen ist unsere Angabe, dass umgekehrt, also durch Eintragen des Diazoniumsalzes in überschüssige, stets alkalisch bleibende Cyankaliumlösung die Diazoimidocyanide entstehen, dahin zu ergänzen, dass auch so wenigstens aus einigen Diazoniumsalzen primär Syndiazocyanide gefällt werden, die erst secundär, allerdings meist sehr rasch, beim Verweilen in der alkalischen Cyankaliumlösung durch Anlagerung von Blausäure in Diazoimidocyanide übergehen. Dies ist beim *p*-Chlor- und noch besser beim *p*-Brom-Derivat leicht zu beobachten.

Die aus diazotirtem Bromanilin erzeugte Fällung enthielt stets, gleichviel wie gearbeitet wurde, nach sofortigem Absaugen und raschem Trocknen sehr erhebliche Mengen des tiefschmelzenden, leicht kuppelnden Syndiazocyanids. Wurde dagegen der anfangs orangerothe Niederschlag 20—30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit gehalten, so wurde er braungelb, und es resultirte nunmehr das aus heissem Ligroïn vom Schmp. 109—110° zu erhaltende, sehr beständige *p*-Brom-Antidiazoimidocyanid, $BrC_6H_4.N:N.C(NH).CN$, welches bisher noch nicht beschrieben und deshalb analysirt wurde:

$C_8H_5N_4Br$. Ber. N 23.62. Gef. N 23.60.

Auch das von Gabriel[1]) als Blausäure-Additionsproduct des *p*-Bromdiazobenzolcyanids beschriebene Product dürfte, da es sich sehr leicht zersetzte, mindestens noch erhebliche Mengen des Syncyanids enthalten haben.

Ganz ähnlich waren die Beobachtungen bei den aus *p*-Chlordiazoniumchlorid entstehenden Cyaniden, zu welchen gelegentlich auch bemerkt sei, dass der von uns flüchtig beschriebene, angeblich ölige *p*-Chlordiazoimidoäther leicht erstarrt und gereinigt bei 103—105° unter Zersetzung schmilzt.

Sehr rasch und glatt entstehen Syndiazocyanide aus Diazooxyden und Blausäure.

[1]) Diese Berichte 12, 1637.

So verwandelt sich das *p*-Chlordiazooxyd in wässriger Suspension schon bei 0° fast augenblicklich und quantitativ in das bei 29° schmelzende *p*-Chlorsyndiazocyanid:

$$ClC_6H_4.N_2.O.N_2.C_6H_4Cl + 2HCN = 2ClC_6H_4.N_2.CN + H_2O.$$

Auch diese Reaction spricht meines Erachtens ebenso wie das ganze übrige Verhalten dieser Oxyde gegen ihre Auffassung als Diazoniumoxyde, und natürlich auch gegen die Auffassung der normalen Diazocyanide als Diazoniumcyanide. Denn da das nämliche Diazooxyd unter gleichen Bedingungen nur langsam durch Salzsäure zu Diazoniumchlorid gelöst wird, so bliebe es, falls beide Umwandlungen als normale Salzbildungen aufzufassen wären, völlig unverständlich, warum diese angebliche Salzbildung durch die äusserst schwache Blausäure sehr rasch, aber durch die äusserst starke Salzsäure sehr langsam sich vollzöge. Der Unterschied wird aber sofort erklärlich, wenn man die Diazooxyde (wie auch die normalen Diazocyanide) als Synkörper auffasst. Alsdann wirken Blausäure und Salzsäure durchaus verschieden; denn nur die Salzsäure, nicht die Blausäure, wirkt danach umlagernd und salzbildend (Bildung von Diazoniumchlorid).

Uebrigens reagirt auch Kaliumsulfit ganz analog der Blausäure auf Diazooxyde: trägt man feuchtes *p*-Chlordiazobenzoloxyd in eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfit und etwas Kaliumcarbonat ein, so ist nach einigen Minuten das labile, orangerothe, direct kuppelnde *p*-Chlorsyndiazosulfonat in grosser Menge entstanden.

Diazosulfone bilden sich ebenfalls fast ebenso rasch aus Diazooxyden und Benzolsulfinsäure. Das *p*-Chlorderivat wird in Berührung mit wässriger Benzolsulfinsäure viel rascher, als von anderen starken Säuren angegriffen und völlig glatt in *p*-Chlordiazophenylsulfon vom Schmp. 106—107° (nicht nach Singer's[1]) Angaben 102—103°) verwandelt.

Diazosulfone entstehen aber auch aus manchen Syndiazocyaniden durch Benzolsulfinsäure. Während allerdings die meisten Syncyanide hierbei zuerst farblose Benzolsulfinsäure-Additionsproducte ($R.N[SO_2C_6H_5].NH.CN$) und aus diesen durch Wiederabspaltung der angelagerten Sulfonsäure die stereoisomeren Anticyanide ergeben[2]), »kuppelt« das auch sonst nicht isomerisirbare Pseudocumol-Syndiazocyanid mit Benzolsulfinsäure und erzeugt, am leichtesten beim Ein-

[1]) Auch der Schmelzpunkt des Additionsproductes von *p*-Toluolsulfinsäure und Orthodiazobenzoësäure ist durch Druckfehler irrig zu 160°, statt zu 186° (diese Berichte 30, 2558) angegeben: die richtige Angabe ist in der Dissertation von R. Gloganer enthalten.

[2]) Diese Berichte 30, 2548.

tragen des Cyanids in die alkoholische Lösung der Sulfinsäure (unter Drehung in die Anticonfiguration) gemäss der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3.N:N.CN + HSO_2C_6H_5 = HCN + C_6H_2(CH_3)_3.N:N.SO_2C_6H_5,$$

das Pseudocumolantidiazosulfon vom Schmp. 84°, welches auch direct aus diazotirten Lösungen von Pseudocumidin entsteht. Hier realisirt sich also unzweifelhaft die von Singer für das *p*-Chlorsyncyanid angegebene Reaction (Bildung von Diazosulfonen aus Diazocyaniden), deren Bedingungen freilich bei den halogenisirten Syncyaniden nicht wieder aufgefunden werden konnten, da aus letzteren stets das farblose Sulfinsäure-Additionsproduct entstand. Methylirte Diazocyanide werden also durch Benzolsulfinsäure vorwiegend direct in Blausäure und Diazosulfone, halogenisirte Diazocyanide in Benzolsulfinsäure-Additionsproducte verwandelt.

Endlich sei zur Kuppelung der Diazosulfone noch bemerkt, dass sie sämmtlich als Antidiazokörper zwar nicht wie die Syndiazokörper bereits mit freiem β-Naphtol in alkoholischer Lösung, wohl aber sehr leicht bei Anwesenheit von Alkali Azofarbstoffe bilden. Methylgruppen im Benzolkern wirken beschleunigend; so kuppelt das Pseudocumoldiazosulfon ganz besonders rasch.

Diese Erscheinungen zeigen auf's Neue, dass auch Antidiazoverbindungen bisweilen leicht Farbstoffe bilden, dass also die Kuppelungsfähigkeit allen drei Klassen von Diazokörpern zukommen kann. Immerhin bestehen auch hier die von jeher hervorgehobenen graduellen Unterschiede; denn die Antidiazosulfone kuppeln immerhin nur bei Gegenwart von Alkali, welches wohl die Abspaltung der Gruppe $C_6H_5SO_2$ als sulfinsaures Salz erleichtert, während z. B. die Syndiazocyanide bekanntlich schon mit freiem Naphtol Farbstoffe bilden[1]). — Während Benzolsulfinsäure mit Azobenzol und den meisten aromatischen Diazokörpern von azoähnlicher Constitution die von Glogauer und mir entdeckten, farblosen, hydrazoähnlichen Additionspro-

[1]) Wenn meiner Theorie der Diazokörper neuerdings wieder entgegengehalten worden ist, dass man danach »Schwierigkeiten hat, zu verstehen, warum die Differenz zwischen der Syn- und Anti-Form so sehr gross sein soll, während der Unterschied zwischen Diazoniumtypus und Syndiazotypus so sehr gering ist« (z. B. diese Berichte 30, 3240), so muss dem gegenüber betont werden, dass diese Behauptung gar nicht den Thatsachen entspricht. Syn- und Anti-Diazoverbindungen verhalten sich gerade umgekehrt nur graduell verschieden, und sind einander häufig sogar so ähnlich, dass nur in einer einzigen Form auftretende Diazokörper vielfach gar nicht mit Sicherheit einer der beiden Reihen zuzuweisen sind; andererseits sind Diazoniumsalze und Syndiazokörper an sich durchaus verschieden, und verhalten sich nur deshalb vielfach analog, weil sie sehr leicht in einander übergehen.

ducte erzeugt, entstehen aus den beiden Diazonaphtalinoxyden keine fassbaren Additionsproducte; fette Azokörper, wie Azodicarbonamid und die mir von Thiele freundlichst zur Verfügung gestellten farblosen Repräsentanten: Azoisobutyronitril und Azoisobuttersäureester wurden unter keinen Umständen von Benzolsulfinsäure angegriffen.

Erwähnenswerth dürfte noch sein, dass das dem Diazosulfon $C_6H_5 . N : N . SO_2C_6H_5$ structurisomere benzolsulfonsaure Diazonium $C_6H_5 . \underset{\underset{N}{\vdots}}{N}(SO_2C_6H_5)$ wenigtens in sehr verdünnter Lösung, also anscheinend nur völlig ionisirt, erhältlich ist. Die kürzlich beschriebene, stark alkalisch reagirende Lösung von Diazoniumhydrat lässt sich nämlich wie mit jeder anderen Säure, so auch mit wässriger Benzolsulfinsäure zu gleichen Molekülen scharf auf den neutralen Punkt titriren, enthält also dann die Ionen $\overset{C_6H_5 . N}{\underset{\underset{N}{\vdots}}{}}$ und $SO_2C_6H_5$, und verhält sich in allen Punkten als echtes benzolsulfinsaures Diazonium, d. i. völlig verschieden vom Diazosulfon. So zersetzt sich die neutrale Salzlösung langsam nach Art aller Diazoniumsalze: sie wird sauer und allmählich vollständig in Stickstoff, Phenol und freie Säure gespalten. Denn sie hatte ihr Kuppelungsvermögen nach einigen Tagen eingebüsst und gebrauchte dann zur Neutralisation der regenerirten Benzolsulfinsäure (bezw. der durch Oxydation entstandenen Benzolsulfonsäure) ebenso viel Natronhydrat, als sie vorher Diazoniumhydrat erfordert hatte.

Die Einwirkung der Benzolsulfinsäure auf Diazoamidokörper ist eigenartig; sie führt in letzter Linie aber ebenfalls zu Diazosulfonen. Gewöhnliches Diazoamidobenzol bildet zwar, wie bereits angegeben[1]), in alkoholischer Lösung ein farbloses Sulfinsäure-Additionsproduct; aber dasselbe gehört nicht dem ursprünglichen Diazoamidobenzol zu, sondern dem Diazosulfon. Diazoamidobenzol wird nämlich primär durch Benzolsulfinsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N : N . NH . C_6H_5 + 2\,C_6H_5 . SO_2H = C_6H_5 . N : N . SO_2C_6H_5 + C_6H_5 . NH_2 . SO_2C_6H_5,$$

in Diazosulfon und benzolsulfinsaures Anilin verwandelt; ersteres giebt dann mit einem dritten Molekül Sulfinsäure das bereits beschriebene Additionsproduct $C_6H_5 . N(SO_2C_6H_5) . NH . SO_2C_6H_5$ vom Schmp. 175—176°. Die erste Phase der Reaction ist namentlich in Aether-, Benzol- oder Chloroform-Lösung gut zu beobachten, welche sich auf Zusatz der Sulfinsäure erst tief roth färbt, dann heller wird und hierauf bei 136° schmelzende, wasserlösliche Krystalle absetzt. Letztere sind benzolsulfinsaures Anilin, da sie sich nach Art der Salze in

[1]) Diese Berichte 30, 2558.

diese Componenten spalten und auch aus ihnen zusammensetzen lassen. Zersetzt man das im Filtrate enthaltene Benzolsulfinsäure-Additionsproduct durch Ausschütteln mit Sodalösung, so bleibt fast reines Diazosulfon zurück.

Das Additionsproduct selbst erhält man am bequemsten, wenn man Diazoamidobenzol mit viel überschüssiger Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung reagiren lässt; alsdann bleibt das sulfinsaure Salz in Lösung und es scheiden sich allmählich die weissen Nadeln des Diazosulfon-Additionsproductes vom Schmp. 175° ab, das durch alkalische Flüssigkeiten sofort in das gelbe Diazosulfon vom Schmp. 78° übergeht.

Analoge Versuche wurden auch mit Diazoamidokörpern von asymmetrischer Structurformel ausgeführt, um zu sehen, ob sie hierbei einheitlich (wie gegenüber Phenylisocyanat) oder tautomer (wie gegenüber ionisirten bezw. ionisirbaren Stoffen) reagiren.

p-Bromdiazoamidobenzol reagirt in ätherischer Lösung ziemlich rasch ähnlich dem einfachen Diazoamidokörper. Das ausgeschiedene benzolsulfinsaure Salz erzeugt durch Alkali anscheinend ganz reines *p*-Bromanilin, während aus dem ätherischen Rückstand fast reines bromfreies Diazosulfon vom Schmp. 78° zu isoliren ist. Der bromirte Diazoamidokörper spaltet sich also anscheinend einheitlich gemäss der Formel $C_6H_5 . N : N . NH . C_6H_4Br$ in Diazosulfon und Bromanilin; Spaltung gemäss der tautomeren Formel $C_6H_4Br . N : N . NH . C_6H_5$ in Bromdiazosulfon und Anilin ist hier nicht nachweisbar.

p-Nitrodiazoamidobenzol verhält sich ziemlich analog; nur fiel beim Vermischen einer ätherischen Lösung mit reichlich 3 Molekülen Benzolsulfinsäure zuerst fast momentan eine rothe Substanz in geringer Menge aus, die ihren Eigenschaften nach aber in keiner nahen Beziehung zu den übrigen hier behandelten Körpern steht und die deshalb einfach durch sofortiges Filtriren entfernt wurde. Die alsdann langsamer erscheinenden weissen Krystallflitter waren ganz überwiegend benzolsulfinsaures *p*-Nitranilin; denn sie lösten sich in Wasser unter partieller Zersetzung mit gelber Farbe und ergaben nach Zusatz von Alkali direct bei 145–148° schmelzendes, also fast reines *p*-Nitranilin. Immerhin liess sich, als eine Probe des direct aus der Aetherlösung gefällten weissen Salzes alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt wurde, im Destillat durch die Chlorkalkreaction eine freilich sehr geringe Menge von Anilin nachweisen. Andererseits wurde, entsprechend der fast ausschliesslichen Bildung von *p*-Nitranilin, im ätherischen Rückstande nach dem Schütteln mit Sodalösung fast reines gewöhnliches Diazosulfon, $C_6H_5 . N_2 . SO_2C_6H_5$, vom Schmp. 78° isolirt. Also wird auch *p*-Nitrodiazoamidobenzol ganz überwiegend gemäss der Formel $C_6H_5 . N : N . NH . C_6H_4 . NO_2$ gespalten.

p-Toluoldiazoamidobenzol reagirte dagegen unter gleichen Bedingungen nicht so einheitlich; das aus ätherischer Lösung auskrystallisirende Salz war zwar grösstentheils benzolsulfinsaures Anilin, musste aber doch auch nicht zu vernachlässigende Mengen des Paratoluidinsalzes enthalten, da der aus den frei gemachten Basen erhaltene Acetylkörper nicht nur aus Acetanilid bestand, sondern sich ähnlich den ebenfalls unscharf schmelzenden und kaum trennbaren, zum Vergleiche herangezogenen Gemischen von viel Acetanilid mit etwas *p*-Acettoluidid verhielt. Deshalb wurde die Spaltung hier nicht noch eingehender verfolgt.

Festgestellt dürfte aber damit Folgendes sein:

Diazoamidokörper von unsymmetrischer Structurformel $XC_6H_4 . N_3H . C_6H_5$ reagiren gegenüber Benzolsulfinsäure, ähnlich wie gegenüber Phenylisocyanat, dann nahezu einheitlich, also nicht tautomer, wenn die beiden Gruppen erheblich elektrochemisch von einander abweichen; sie spalten sich alsdann gemäss derjenigen Structurformel, in welcher das Wasserstoffatom der Diazoamidogruppe dem negativeren der beiden Radicale benachbart ist. Für Brom- und Nitro-Diazoamidobenzol gilt also auch danach die Formel $(Br, NO_2)C_6H_4 . NH . N_2 . C_6H_5$. In dem Maasse aber, wie dieser elektrochemische Unterschied zwischen den beiden Gruppen geringer wird, wird auch die Einheitlichkeit der Reaction gestört; so wird Toluoldiazoamidobenzol, $CH_3 . C_6H_4 . N_3H . C_6H_5$, in welchem der Rest C_6H_5 zufolge der Bredigschen Bestimmungen[1]) nur etwa dreimal negativer ist, als der Rest $CH_3 . C_6H_4$, zwar vorwiegend gemäss der Formel $C_6H_5 . NH . N_2 . C_6H_4 . CH_3$, untergeordnet aber doch auch gemäss der Formel $C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$ gespalten.

Hrn. Dr. M. Schmiedel statte ich für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen meinen besten Dank ab.

122. Roland Scholl und M. Brenneisen: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Kekulé hat im Jahre 1858 durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber eine Verbindung von der Zusammensetzung CNBrO erhalten[2]), die er für ein Substitutionsproduct des Knallquecksilbers hielt und demnach als Dibromnitroacetonitril, $CBr_2NO_2 . CN$, ansprach.

Die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril, ist längst widerlegt; auch für das Bromirungsproduct konnte daher an der Dibrom-

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 322.

[2]) Ann. d. Chem. 105, 281.

nitroacetonitrilformel nicht länger festgehalten werden. Von verschiedenen Voraussetzungen ausgehend, haben Holleman[1]) und Scholl[2]) dafür dieselbe Formel eines Dibromglyoximhyperoxyds:

$$\begin{array}{c} Br.C:N.O \\ \vdots \qquad \vdots \\ Br.C:N.O \end{array}$$

abgeleitet[3]).

Die Formeln sowohl für Nitroacetonitril als auch für Dibromnitroacetonitril sind also gewissermaassen wieder vacant geworden. Versuche zur Synthese der erstgenannten Verbindung, die vor Kurzem von dem Einen von uns[4]) veröffentlicht worden sind, haben zwar nicht zum Nitroacetonitril selbst, aber zu einer daraus durch Wasserabspaltung entstandenen, als Cyanmethazonsäure bezeichneten Verbindung von der Formel $C_4 H_2 N_4 O_3$ geführt. Die Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin, worüber im Folgenden berichtet werden soll, haben wir in der Absicht unternommen, das Dibromnitroacetonitril zu

---

[1]) Diese Berichte 26, 1403.

[2]) Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., I, 1462; R. Scholl, Entwickelungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogen. Knallsäure und ihrer Derivate, bei J. F. Lehmann, München und Leipzig 1893.

[3]) An dieser Stelle mögen einige schon vor Jahren am Dibromglyoximhyperoxyd gemachte Beobachtungen Platz finden. Dibromglyoximhyperoxyd wird durch metallisches Natrium nicht in Fulminat zurückverwandelt. In Wasser suspendirt geht es bei Zusatz von Natriumamalgam sehr bald in Lösung. Diese Lösung, welche nach Aminbasen riecht, enthält kein Fulminat, auch keine durch Aether fassbaren Producte. Das Hyperoxyd reagirt ferner leicht mit Schwefelammonium unter Erwärmung und Schwefelabscheidung und mit Cyankaliumlösung. In rauchender Salpetersäure löst es sich dagegen unverändert auf, lässt sich sogar mit einem Gemisch gleicher Raumtheile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung bis gegen 100° erwärmen. Auch Knallquecksilber wird auffallender Weise aus seiner Lösung in rauchender Salpetersäure durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Erwärmen nur langsam auf Dibromglyoximhyperoxyd ein und erst nach mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° tritt vollständige Lösung ein. Diese enthält, neben grossen Mengen von Bromwasserstoff und neben wenig Ammoniak, viel Hydroxylamin, das beim Durchschütteln der Lösung mit Aether als Chlorhydrat ausfällt und durch Ueberführung von Isonitrosoaceton in Methylglyoxim vom Schmp. 153° identificirt worden ist. Die ätherischen Auszüge enthalten Oxalsäure und zwar in einer Menge, die 55.43 pCt. des Gesammtkohlenstoffes im Dibromglyoximhyperoxyd entspricht. Scholl.

[4]) Diese Berichte 29, 2415.

gewinnen, indem wir hofften, die Einwirkung nach der ersten Reactionsphase,

$$NO_2 . CBr_3 + KCN = KBr + NO_2 . CBr_2 . CN,$$

aufhalten zu können[1]). Die Untersuchung hat aber einen ganz anderen als den erwarteten Verlauf genommen.

Unsere Aufmerksamkeit wurde sofort von dem ursprünglichen Ziele abgelenkt durch ein eigenthümliches Reactionsproduct, das, wie sich bald herausstellte, in gar keiner Beziehung zum Dibromnitroacetonitril stand. Ob das letztere oder ein Abkömmling davon bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompikrin überhaupt entsteht, — zur Beantwortung dieser Frage haben wir noch keine weiteren Versuche angestellt.

Das erwähnte Reactionsproduct ist ein gelbes explosives Kaliumsalz, welches auf Grund der ersten Analysen anfänglich für Dinitromethankalium, CHN_2O_4K, gehalten wurde. Nachdem aber ein directer Vergleich mit diesem Körper seine Verschiedenheit davon dargethan hatte, zeigten weitere sorgfältige Bestimmungen, dass es keinen Wasserstoff enthalte — Dinitromethankalium verlangt 0.69 pCt. —, dass es vielmehr die Zusammensetzung CN_2O_4K habe und als das Kaliumsalz des noch unbekannten symmetrischen Tetranitroäthans,

$$\begin{matrix} C(NO_2)_2K \\ C(NO_2)_2K \end{matrix}$$ [2])

aufgefasst werden müsse[3]). Bei der Einwirkung von Brom geht es nämlich in Tribromtrinitroäthan über,

$$\begin{matrix} C(NO_2)_2K \\ C(NO_2)_2K \end{matrix} + 3Br_2 = 2KBr + NO_2Br + \begin{matrix} C(NO_2)_2Br \\ CNO_2 . Br_2 \end{matrix}$$

dessen Constitution durch die folgenden Reactionen bestimmt worden ist.

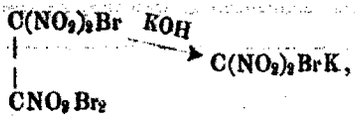
1. Durch concentrirte Kalilauge wird das Tribromtrinitroäthan gespalten in ein dem Brompikrin ähnlich riechendes Oel und

[1]) Basset hat 1866 die Einwirkung von Cyankalium auf Chlorpikrin untersucht und will dabei einen Körper von der Formel $CNO_2Cl(CN)_2$, also ein Chlornitromalonitril erhalten haben. (Zeitschrift für Chemie 1866, 590.) Seine Angaben erscheinen aber experimentell etwas mangelhaft gestützt und sind jedenfalls mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen.

[2]) Die Fussnote 2 in diesen Berichten 29, 2416 ist dementsprechend zu berichtigen.

[3]) Durch diese der Einfachheit halber von uns benutzte Formel soll keine Ansicht über den Bau der Nitrogruppen und die Stellung der Kaliumatome ausgedrückt werden.

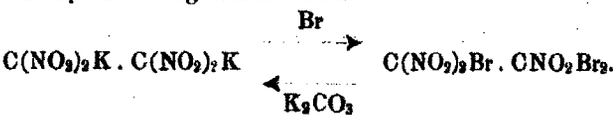
Monobromdinitromethankalium. Dieses entstammt offenbar der einen Hälfte der Tribromtrinitroäthanmolekel,



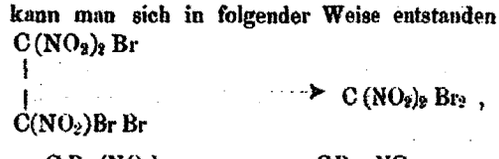
während die andere Hälfte in das nach Brompikrin riechende Oel übergeht.

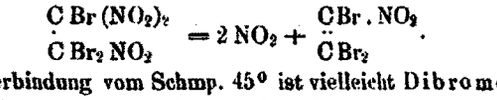
2. **Kaliumcarbonat** spaltet zunächst in derselben Weise wie Kalilauge, es wirkt aber dann in anderer Richtung weiter und zwar so, dass sich der zunächst abgespaltene Rest $-C(NO_2)_2Br$ unter Austritt von Brom mit sich selbst verbindet und wieder in **symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan** übergeht.

Es ist also auf diesem Wege gelungen, eine zweite Synthese des symmetrischen Tetranitrodikaliumäthans auszuführen, sodass die genetischen Beziehungen zwischen diesem und Tribromtrinitroäthan durch einen Kreisprozess ausgedrückt werden.

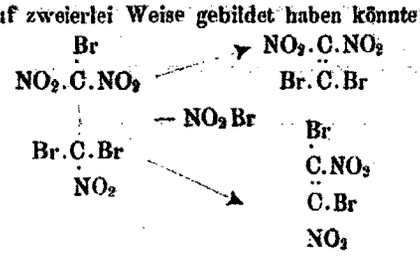


3. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck zersetzt sich das Tribromtrinitroäthan in **Brom**, **Stickstoffdioxyd**, **Dibromdinitromethan**, das bisher unbekannte **Tribromnitroäthylen** und einen Körper vom Schmp. 45°, dessen Formel nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Dibromdinitromethan und Tribromnitroäthylen kann man sich in folgender Weise entstanden denken:





Die Verbindung vom Schmp. 45° ist vielleicht **Dibromdinitroäthylen**, das sich aus Tribromtrinitroäthan durch Abspaltung von Nitrylbromid auf zweierlei Weise gebildet haben könnte:



Im ersten Falle würde sich ein asymmetrisch, im zweiten ein symmetrisch constituirtes Dibromdinitroäthylen ergeben. Da beide aus der begünstigten Configuration des Tribromtrinitroäthans entstehen könnten, liess sich vorderhand keine Entscheidung zwischen beiden Formeln treffen.

Aber es scheint uns gar nicht wahrscheinlich, dass das Dibromdinitroäthylen auf diesem Wege entstanden sein würde. Sollte es sich nicht eher durch Aneinanderlagerung je zweier, beim Zerfall des Tribromtrinitroäthans in Dibromdinitromethan übrig bleibender Reste $>C(NO_2)Br$ gebildet haben?

$$2 >C(NO_2)Br = \frac{C(NO_2)Br}{C(NO_2)Br}.$$

Diese Annahme erscheint uns glaubwürdiger als die erste, da — abgesehen von Brom und Stickstoffdioxyd — ausser den drei oben genannten Verbindungen keine Zersetzungsproducte aufgefunden wurden und der Bromnitromethylenrest doch nicht verschwunden sein kann. Wir glauben uns daher für die symmetrische Formel des Dibromdinitroäthylens entscheiden zu sollen.

Durch diese Reactionen kann man die Constitution des Tribromtrinitroäthans und damit auch jene des symmetrischen Tetranitrodikaliumäthans für bewiesen ansehen. Die nächste Frage ist die nach dem Verlaufe der merkwürdigen Reaction zwischen Cyankalium und Brompikrin, als deren Product das Tetranitroäthankalium auftritt. Da es nur in geringer Ausbeute entsteht, lag die Vermuthung nahe, dass es garnicht dem Brompikrin, sondern einer Verbindung entstamme, die diesem von der Bromkalkdestillation der Pikrinsäure her beigemengt sei.

Es ist uns auch wirklich gelungen, in dem Rohproduct der Destillation einen Begleiter des Brompikrins aufzufinden und durch Kalilauge davon zu trennen, einen Begleiter, der, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden soll, wahrscheinlich Dibromdinitromethan ist. Aber auch das von diesem Begleiter befreite reine Brompikrin liefert in derselben Ausbeute wie das Rohproduct mit Cyankalium symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan. Dieses entsteht also zweifellos aus dem Brompikrin selbst.

Ueber den Verlauf der Reaction kann man sich folgende Vorstellung machen. Zuerst entzieht das Cyankalium einem Theil der Brompikrinmolekeln je ein Atom Brom unter Bildung von Bromkalium und Bromcyan. Je zwei so gebildeter Brompikrinreste treten sofort zu Tetrabromdinitroäthan zusammen.

$$2C(NO_2)Br_3 + KCN = KBr + BrCN + C(NO_2)Br_2 . C(NO_2)Br_2.$$

Durch eine Nebenreaction entsteht aus Cyankalium und Brompikrin Kaliumnitrit.

$$CBr_3 . NO_2 + KCN = CBr_3 . CN + KNO_2$$

Dieses wirkt nun in derselben Weise, wie es aus Bromnitroäthan Dinitroäthan bildet[1]), auf das Tetrabromdinitroäthan ein:

$$C(NO_2)Br_2 . C(NO_2)Br_2 + 2KNO_2 = 2KBr + C(NO_2)_2Br . C(NO_2)_2Br$$

und führt es in Dibromtetranitroäthan über, welches schliesslich durch Cyankalium oder durch Kaliumnitrit in symmetrisches Tetranitroäthankalium verwandelt wird[2]).

$$\begin{matrix} C(NO_2)_2Br \\ C(NO_2)_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} 2KCN \\ \text{od. } 2KNO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} 2BrCN \\ \text{od. } 2BrNO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C(NO_2)_2K \\ C(NO_2)_2K \end{matrix}$$

Experimentelles.

Symmetrisches Tetranitroäthankalium, $C(NO_2)_2K . C(NO_2)_2K$.

Das Brompikrin wurde nach der Vorschrift von Bolas und Groves[3]) durch Destillation von Pikrinsäure mit Bromkalklösung bereitet. Dabei empfiehlt es sich, zur Erzielung guter Ausbeuten den Kalk nach dem Löschen und vor dem Zusatz des Broms fein zu zerreiben. Diese Vorsicht ist vielleicht nur bei einem unreinen Kalke nöthig, wie er uns bisweilen in die Hände kam, sie dürfte sich aber, da nur mit geringem Zeitaufwande verbunden, immer empfehlen.

Lässt man zu 10 Tropfen Brompikrin tropfenweise unter beständigem Schütteln bei 0° etwa 1 ccm concentrirte wässrige Cyankaliumlösung fliessen, dann bilden sich an den Wandungen des Röhrchens und in der sich roth färbenden Flüssigkeit lange Krystallnadeln, die nach Bromcyan riechen. Daneben scheidet sich eine gelbe schmierige Substanz aus, die bei schwachem Erwärmen zugleich mit den Krystallen wieder verschwindet. Sie wurde wegen ihrer wenig einladenden Eigenschaften nicht untersucht, die flüchtigen Krystalle wurden als Bromcyan erkannt. In der wässrigen Mutterlauge bleibt ein gelbes explosives Salz, das nur schwer daraus zu gewinnen sein dürfte, nämlich das symmetrische Tetranitrodikaliumäthan. Man gewinnt es aber leicht beim Arbeiten mit alkoholischen Lösungen nach folgendem Verfahren.

47.5 g reines Cyankalium werden in 178 g Wasser gelöst und allmählich zu einer fortwährend in Bewegung gehaltenen und mit

[1]) Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 1.

[2]) Man vergleiche damit die Bildung von Dinitroäthankalium aus Bromdinitroäthan, $CH_3 . CBr(NO_2)_2$, und alkoholischem Kali, Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 15.

[3]) Ann. d. Chem. 155, 253.

Leitungswasser gekühlten Lösung von 50 g Brompikrin in 1 L Aethylalkohol gefügt Die alkoholische Lösung färbt sich dunkelroth und scheidet bald ein gelbes Krystallpulver aus. Man lässt das Gemisch noch ½ Stunde stehen, filtrirt dann und wäscht den Salzrückstand mit Alkohol und Aether aus. In dem alkoholischen Filtrate tritt bei Wasserzusatz keine Fällung ein. Zum Umkrystallisiren des rohen Salzes werden je 8 g mit 60 g Methylalkohol zum Sieden erhitzt, und Wasser bis gerade zur Lösung des Salzes hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet es sich dann in glänzenden, gelben, prismatischen Krystallen ab, die violetten Oberflächenschimmer zeigen. Dieser Dichroismus ist bald mehr bald weniger ausgebildet, bisweilen auch gar nicht wahrnehmbar.

Das Salz explodirt bei 270—275° oder beim Schlage mit dem Hammer, es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. Es enthält kein Krystallwasser.

CN_2O_4HK.	Ber.	C 8.33,	H 0.69,	N 19.44,	K 27.08.
$C_2N_4O_8K_2$.	Ber.	» 8.39,	» —	» 19.58,	» 27.27.
	Gef.	» 8.1, 8.9,	» 0.6, 0.3,	» 19.2,	» 27.14.

Obgleich die gefundenen Werthe besser auf die wasserstofffreie Formel $C_2N_4O_8K_2$ stimmten, als auf die Formel CN_2O_4HK des Dinitromethankaliums, so glaubten wir doch anfänglich, verleitet durch gewisse äussere Aehnlichkeiten, dieses Salz in Händen zu haben. Ein genauer Vergleich mit Dinitromethankalium, das wir nach der Vorschrift von Duden[1]) aus Dibromdinitromethan durch Reduction mit Natriumarsenit darstellten, hat aber bewiesen, dass beide Salze von einander verschieden sind.

Das Dinitromethankalium nämlich zeigt keinen Dichroismus, ist hellgelb, löslich in Eisessig und verpufft bei 205°. Das neue Kaliumsalz dagegen ist dichroitisch, dunkelgelb, unlöslich in Eisessig und verpufft erst bei 270—275°. Säuert man eine wässrige Lösung von Dinitromethankalium mit Schwefelsäure an und schüttelt nun mit Aether aus, so bleibt der Aether farblos und giebt mit Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag, der unter Gasentwickelung bei 101° schmilzt. Mit dem neuen Kaliumsalze erhält man bei gleicher Behandlung eine rothe ätherische Lösung, die mit Phenylhydrazin einen weissen Niederschlag giebt, der bei etwa 150° schmilzt. Das Dinitromethankalium giebt in wässriger Lösung mit Phenyldiazoniumchlorid einen aus orangerothen Nädelchen bestehenden Niederschlag, während das neue Kaliumsalz unter denselben Umständen keine Fällung liefert.

Unser Salz ist also verschieden vom Dinitromethankalium, es enthält keinen Wasserstoff, hat vielmehr die Formel $C_2N_4O_8K_2$, und

[1]) Diese Berichte, 26, 3003.

ist, wie aus seinen Reactionen hervorgeht, symmetrisches Tetranitrodikaliumäthan, $C(NO_2)_2K.C(NO_2)_2K$.

Wird eine kalt gesättigte wässrige Lösung dieses Salzes bei 0° mit eiskalter, etwa 30-procentiger Schwefelsäure versetzt und gleichzeitig mit eiskaltem Aether durchgeschüttelt, so nimmt dieser eine saure Verbindung auf, die man nach dem Trocknen und Eindunsten der Lösung als eigenthümlich riechendes Oel erhält. Dieses giebt aber mit Kalilauge keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag, kann also kein symmetrisches Tetranitroäthan sein. Weitere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht angestellt worden.

Silbersalz, $C(NO_2)_2Ag.C(NO_2)_2Ag$.

Fügt man zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von 1.5 g Kaliumsalz eine concentrirte wässrige Lösung von 1.7 g Silbernitrat, so scheidet sich nach einiger Zeit das Silbersalz in Form eines gelbrothen krystallinischen Niederschlages aus.

$C_2N_4O_8Ag_2$. Ber. Ag 50.5. Gef. Ag 50.9.

Erwärmt man das Kaliumsalz mit Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz sofort, aber unter gleichzeitiger starker Gasentwickelung, wahrscheinlich von Stickoxyd, und neben metallischem Silber ab und wird bei weiterem Erhitzen unter Silberabscheidung vollständig zersetzt.

Tribromtrinitroäthan, $C(NO_2)_2Br.C(NO_2)Br_2$.

Das nächste Product der Einwirkung von Brom auf symmetrisches Tetranitroäthankalium wäre das noch unbekannte symmetrische Dibromtetranitroäthan:

$$C(NO_2)_2K.C(NO_2)_2K + 2Br_2 = 2KBr + C(NO_2)_2Br.C(NO_2)_2Br.$$

Wahrscheinlich entsteht es auch als ein stechend riechendes Oel, aber selbst bei Anwendung berechneter Mengen Brom in sehr geringer Menge, weil es leicht durch weitere Bromirung in das feste krystallinische Tribromtrinitroäthan übergeht:

$$C(NO_2)_2Br.C(NO_2)_2Br + Br_2 = NO_2Br + C(NO_2)_2Br.C(NO_2)Br_2.$$

Aus dem Gemisch dieser beiden Körper kann der ölige Bestandtheil nicht in reiner Form abgeschieden werden. Sehr leicht lässt sich dagegen reines Tribromtrinitroäthan gewinnen, am besten auf folgendem Wege:

9 g fein gepulvertes Kaliumsalz werden allmählich in eine Mischung von 50 g Wasser mit 30.6 g Brom eingetragen, die durch Eis gekühlt und fortwährend in Bewegung gehalten wird. Nach 24-stündigem Stehen des Reactionsgemisches in Eiswasser ist das Kaliumsalz verschwunden, und an seine Stelle getreten ein gelblicher, scheinbar amorpher Niederschlag, das Tribromtrinitroäthan. Auf dem

Filter gesammelt und mit eiskaltem Wasser gewaschen ist es beinahe rein, die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus trocknem Aether wiederholt mit tiefsiedendem Ligroïn ausgefällt, stellt es ein weisses Krystallpulver dar.

$C_2N_3O_6Br_3$. Ber. C 5.97, H — N 10.45, Br 59.7.
Gef. » 5.6, 5.9, » 0.5, 0.26, » 10.3, » 58.9, 58.8.

Das Tribromtrinitroäthan giebt bei langsamem Erhitzen schon bei 100° Brom ab und schmilzt unter Zersetzung bei 124—125°, sintert aber schon bei 120°. Durch rasches Erhitzen kann man seinen Schmelzpunkt bis auf 140° und wahrscheinlich noch höher hinauftreiben. Es ist schwer oder nicht löslich in Wasser, Ligroïn, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aether und besonders in Aceton. In der Hitze wird es in den meisten Lösungsmitteln zersetzt. Kocht man es mit Wasser, so entweicht ein flüchtiges Oel und im Kühler setzen sich Krystallnadeln von Bromcyan ab. Dagegen scheint es gegen rauchende Salpetersäure, selbst siedende, beständig zu sein. Aetzende und kohlensaure Alkalien, sowie Ammoniak wirken heftig darauf ein und führen es in gelbe, krystallinische, zum Theil explosive Salze über, die weiter unten beschrieben werden sollen.

Da die Reinigung des Tribromtrinitroäthans mit grossen Verlusten verbunden ist, wurde für die folgenden Reactionen das so gut wie reine Rohproduct benutzt.

Zersetzung des Tribromtrinitroäthans durch Hitze.

50 g lufttrockne Substanz wurden in einem Vacuum-Fractionirapparat bei 50 mm Druck allmählich im Oelbade erwärmt. Bald über 100° begann die Zersetzung unter Entwickelung grosser Mengen rother Dämpfe, und es sammelten sich in der Vorlage etwa 25 g eines dunkelbraunen schweren Oeles. Dieses wurde bei 18 mm Druck destillirt und in drei Fractionen von 75—95°, 95—100° und 100—116° aufgefangen. Die mittlere trat der Menge nach stark hinter den etwa gleich grossen Grenzfractionen zurück. Sie erstarrte in einer Kältemischung, schmolz aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder bis auf einen kleinen Rückstand vom Schmp. 45°, der von dem Oel getrennt wurde.

Durch weiteres zweimaliges Durchfractioniren im luftverdünnten Raume wurden schliesslich zwei Hauptfractionen erhalten. Die erste mit dem Sdp. 78—80° (bei 19 mm, Temperatur des Bades 95°) erwies sich als Dibromdinitromethan. Die zweite siedete zum grössten Theil von 108—110° (bei 19 mm, Temperatur des Bades 123—124°) und schmolz unscharf zwischen 10° und 18°. Sie war also noch nicht rein, auch gingen von 110—116° nicht unerhebliche Antheile derselben Substanz über, die zwischen 6° und 12° schmolzen. Zu nochmaligem

Fractioniren waren aber die Mengen zu klein. Die Verbindung wurde als das noch unbekannte Tribromnitroäthylen erkannt. Die braunen Destillationsrückstände erstarrten nach einiger Zeit zu denselben Krystallen vom Schmp. 45°, die durch Abkühlen der ersten Mittelfraction erhalten worden waren und wurden durch Abpressen auf Thon und Waschen mit Ligroïn von anhaftendem Oel befreit. Sie sind mit Vorbehalt als sym. Dibromdinitroäthylen angesprochen worden.

1. Dibromdinitromethan, $C(NO_2)_2Br_2$, Sdp. 78—80° bei 19 mm.

Diese erste Fraction, ein schweres gelbliches Oel, erstarrt unter 0° und schmilzt bei 4—5°.

$CN_2O_4Br_2$. Ber. C 4.5, H — N 10.6, Br 60.6.
Gef. » 4.5, » 0.2, » 10.3, » 60.2.

Losanitsch beschreibt[1]) das Dibromdinitromethan als schwach grünlich-gelbes, einige Grade über 0° krystallinisch erstarrendes Oel, das oberhalb 50° Brom entwickeln soll. Da unser Dibromdinitromethan ohne Brom abzugeben unter einem Druck von 19 mm bei 78—80° unzersetzt überging, haben wir zum Vergleiche Dibromdinitromethan nach der Vorschrift von Losanitsch aus sym. Tribromanilin und concentrirter Salpetersäure dargestellt und gefunden, dass auch dieses unzersetzt zwischen 75—76° bei 14 mm siedet und dass sein Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem unseres Präparates bei 4—5° liegt.

Auch in ihrem chemischen Verhalten haben sich beide Verbindungen als identisch erwiesen. Das Oel aus Tribromtrinitroäthan liess sich nämlich sowohl durch Kaliumarsenit in das leicht identificirbare Dinitromethankalium[2]), als auch durch alkoholisches Kali in Kaliummonobromdinitromethan[3]) verwandeln. Das in letzterem Falle erhaltene Salz wurde aus heissem verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und analysirt.

CN_2O_4BrK. Ber. K 17.4. Gef. K 17.1.

Es explodirte bei 158°, während Losanitsch für Monobromdinitromethankalium 147—150° angiebt. Unser Präparat war vielleicht etwas reiner als das von Losanitsch. Uebrigens sind solche Unterschiede bei explosiven Körpern bedeutungslos, da sich die Zersetzungspunkte mit der Art des Erhitzens verändern.

2. Tribromnitroäthylen, $C(NO_2)Br : CBr_2$,
Sdp. 108—110° bei 19 mm.

Auch dieser zweite bei der Destillation des Tribromtrinitroäthans im luftverdünnten Raume erhaltene Körper ist ein gelbliches, schweres, stechend riechendes Oel.

[1]) Diese Berichte 15, 472. [2]) Duden, diese Berichte 26, 3003.
[3]) Villiers, Bull. soc. chim. 37, 452; Losanitsch, diese Berichte 16, 51.

$C_2NO_2Br_3$. Ber. C 7.7, H — N 4.5, Br 77.4.
Gef. » 7.6, » 0.3, » 5.1, 4.4, » 77.2.

Dass man es hier mit einer ungesättigten Verbindung zu thun hat, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Brom. Wird sie mit etwas mehr als der molekularen Menge Brom im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, so ist das Brom, ohne gleichzeitige Bildung von Bromwasserstoff, fast völlig verschwunden, und das Oel hat sich in eine weisse Krystallmasse verwandelt. Bisweilen tritt die Krystallisation auch erst bei längerem Stehen des Reactionsproductes an der Luft ein. Es liegt vermuthlich das bisher unbekannte Pentabromnitroäthan vor, entstanden nach der Gleichung:

$$C(NO_2)Br:CBr_2 + Br_2 = C(NO_2)Br_2 . CBr_3.$$

Die Verbindung schmilzt bei 147°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, und wird am besten aus heissem Ligroïn oder Chloroform umkrystallisirt.

Ein Seitenstück des Tribromnitroäthylens ist das von Hoch[1]) aus Tetrachloräthylen und Salpeterschwefelsäure dargestellte Trichlornitroäthylen, $C(NO_2)Cl:CCl_2$. Es hat gleichfalls einen scharfen Geruch, erstarrt bei etwa —25° und giebt beim Erhitzen mit Brom auf 140—150° Trichlornitroäthylenbromid, $C(NO_2)ClBr . CCl_2Br$.

3. Festes Destillationsproduct vom Schmp. 45°. Sym. Dibromdinitroäthylen, $C(NO_2)Br:C(NO_2)Br$ (?).

Dieser Körper hat einen süsslich stechenden Geruch, ist so gut wie unlöslich in Ligroïn, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus einer concentrirten Lösung in Schwefelkohlenstoff scheidet er sich, wenn man Ligroïn zusetzt, nach einiger Zeit in grossen Krystallen aus, beim Erkalten seiner Ligroïnlösung in gelblichen Nadeln vom Schmp. 45°. Die Menge reichte nur zu einer Elementaranalyse aus.

Gef. C 10.1, N 10.7, Br 60.0.

Diese Zahlen stimmen mit keiner annehmbaren Formel gut überein, und es können deshalb nur Vermuthungen über die Zusammensetzung und Constitution der Verbindung geäussert werden. Am nächsten kommen die gefundenen Werthe der Formel $C_2N_2O_4Br_2$ eines Dibromdinitroäthylens.

$C_2N_2O_4Br_2$. Ber. C 8.7, N 10.2, Br 58.0.

Für den Fall, dass der Körper wirklich diese Zusammensetzung haben sollte, würde man sich wohl aus den eingangs angeführten Gründen für die symmetrische Formel $C(NO_2)Br:C(NO_2)Br$ entscheiden.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 95.

Einwirkung von Kalilauge auf Tribromtrinitroäthan.

1 g Tribromtrinitroäthan wurde bei 0° in 5 g einer in Bewegung gehaltenen 25-procentigen Kalilauge langsam eingetragen. Neben einem scharf riechenden Oele, das nur schwer und in geringer Menge gefasst werden konnte und deshalb nicht untersucht worden ist, bildete sich ein gelbes krystallinisches Kaliumsalz, dessen Abscheidung durch 1/4-stündiges Stehen des Reactionsgemisches bei 0° vollendet wurde. Das Krystallpulver wurde auf dem Filter gesammelt, bis zur Geruchlosigkeit mit Methylalkohol gewaschen und aus heissem verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt. Wir erhielten auf diese Weise glänzende Prismen von Monobromdinitromethankalium, die bei 155° explodirten.

CN_2O_4BrK. Ber. C 5.3, H — N 12.5, Br 35.8, K 17.4.
Gef. » 5.9, » 0.5, » 12.9, » 34.6, » 18.0.

Die Analysenzahlen zeigen keine besonders gute Uebereinstimmung mit der Theorie, weil Monobromdinitromethankalium sehr unbeständig ist und sich schon beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

Um jeden Zweifel über die Natur des Salzes auszuschliessen, wurde es nach der von Duden[1]) für Monobromdinitromethankalium angegebenen Vorschrift durch Reduction mit arsenigsaurem Kali in Dinitromethankalium verwandelt, das leicht gereinigt werden konnte. Es explodirte bei 205° und zeigte den der Theorie entsprechenden Kaliumgehalt.

CN_2O_4HK. Ber. K 27.0. Gef. K 26.9.

Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Tribromtrinitroäthan.

In 15 ccm einer fortwährend in Bewegung gehaltenen ganz concentrirten wässrigen Pottaschelösung wurden 5 g feingepulvertes Tribromtrinitroäthan allmählich unter Kühlung eingetragen und das Reactionsgemisch hierauf noch während einer Stunde häufig durchgeschüttelt. Neben einem wie Brompikrin riechenden Oele hatte sich ein gelbes Krystallpulver abgeschieden, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol in gelben, glänzenden, bisweilen dichroitischen Prismen erhalten wurde, die bei 267° explodirten. Aus der Analyse und den Eigenschaften ergab sich, dass sym. Tetranitroäthankalium vorlag.

$C_2N_4O_8K_2$. Ber. K 27.2. Gef. K 27.1, 27.3.

Durch Bromwasser liess es sich, genau wie oben für dasselbe Salz angegeben, quantitativ in Tribromtrinitroäthan verwandeln.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

[1]) l. c. diese Berichte 26, 3004.

128. Roland Scholl und M. Brenneisen: Ueber einen Begleiter des Brompikrins.

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Wie in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, ist dem durch Destillation von Pikrinsäure mit Bromkalklösung entstehenden Brompikrin ein Körper beigemengt, der wahrscheinlich mit Dibromdinitromethan identisch ist.

Der erste zur Isolirung dieses vermutheten Begleiters angestellte Versuch war die vorsichtige Destillation des rohen Brompikrins unter vermindertem Druck. Dabei ging es unter 10.5 mm glatt und unzersetzt bei 76° über[1]). Diese Beobachtung sprach zwar für die Einheitlichkeit der Substanz, sie schien uns aber nicht entscheidend zu sein, da ein beigemengter Körper, wenn er mit den Brompikrindämpfen flüchtig und nur in sehr geringer Menge vorhanden war, den Siedepunkt nicht wesentlich hätte zu beeinträchtigen brauchen.

Wirklich haben wir auch auf anderem Wege einen solchen Begleiter aufgefunden. Schüttelt man nämlich das rohe Brompikrin mit verdünnter Kalilauge, so nimmt diese die gesuchte Verbindung in Form eines gelben Kaliumsalzes in sich auf, und das Brompikrin kann auf diese Weise durch 10—20-maliges Durchschütteln gereinigt werden, da es von verdünnten wässrigen Alkalien gar nicht, von concentrirten nur sehr langsam angegriffen wird.

Aus den verdünnten alkalischen Laugen liess sich das gelbe Kaliumsalz nicht gewinnen, bei Anwendung einer concentrirten Lauge dagegen leicht auf folgende Weise. 10 g rohes Brompikrin wurden unter Eiskühlung im Verlaufe von etwa 20 Minuten in 50 g fünfzigprocentige Kalilauge eingetropft, die zur feinen Vertheilung des Oeles fortwährend kräftig geschüttelt wurde. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen des eine Emulsion bildenden Reactionsgemisches in Eiswasser wurde unter fortgesetzter Kühlung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, weil sich das Product sonst, wie die Erfahrung lehrte, beim Absaugen in der starken Lauge vollständig zersetzte. Es hatte sich ein gelbes Salz abgeschieden, das nun auf dem Filter gesammelt und so lange mit Methylalkohol gewaschen wurde, bis der Geruch nach Brompikrin verschwunden war. In dem Filtrate befand sich ein Oel, welches unter 17 mm Druck bei 81—82° destillirte, also unverändertes Brompikrin war.

Das ausgeschiedene Salz stellte nach zweimaligem vorsichtigem Umkrystallisiren aus heissem Wasser gelbe glänzende Krystalle dar, die bei 155° explodirten.

CN_2O_4BrK. Ber. K 17.4. Gef. K 16.9.

[1]) Unter gewöhnlichem Drucke siedet es nicht unzersetzt, unter 118 mm nach Levy und Jedlicka (Ann. der Chem. 249, 85) bei 127°.

Die Analyse sowie die von uns durchgeführte Umwandlung des Salzes in Dinitromethankalium vermittelst einer alkalischen Lösung von arseniger Säure bewiesen, dass das Salz aus Bromdinitromethankalium bestand.

Unter der Voraussetzung, dass diese Bildung des Kaliummonobromdinitromethans auf keinem verwickelten Vorgange beruht, kann der Begleiter des Brompikrins nur Monobrom- oder Dibrom-Dinitromethan sein. Beide Körper geben bekanntlich mit Kalilauge Monobromdinitromethankalium. Da aber Monobromdinitromethan, wenn es bei der Einwirkung von Bromkalklösung auf Pikrinsäure entstände, wohl nicht unverändert bleiben, sondern weiter in Dibromdinitromethan übergehen würde, da es sich ferner aus einer alkalischen Flüssigkeit durch Wasserdampf gar nicht übertreiben lassen würde, so muss man wohl annehmen, dass der Begleiter des Brompikrins Dibromdinitromethan sei.

Seine Bildung kann man sich durch die Annahme erklären, es entstehe durch Einwirkung des im Ueberschusse vorhandenen Kalkes auf Pikrinsäure oder auf das gebildete Brompikrin eine kleine Menge Calciumnitrit, das dann mit dem Brompikrin entsprechend der Gleichung:

$$2\,C(NO_2)Br_3 + Ca(NO_2)_2 = CaBr_2 + 2\,C(NO_2)_2Br_2,$$

unter Bildung von Dibromdinitromethan reagire. Es wäre derselbe Vorgang, wie er sich bei der Bildung des Dinitroäthankaliums aus Bromnitro- oder Dibromnitro-Aethan und Kaliumnitrit bei Gegenwart von alkoholischem Kali vollzieht[1]).

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

124. O. Loew: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. März.)

Bezüglich der in diesen Berichten Bd. 30, S. 3208, sich findenden Bemerkung Kossel's, dass Baumann die Ansichten von Loew und Bokorny widerlegt habe, erlaube ich mir auf die Notiz hinzuweisen, welche ich in der Chemikerzeitung 1897, No. 58, veröffentlichte, nachdem Kossel diese Meinung bereits an einem anderen Orte ausgesprochen hatte.

Eine ausführliche Darlegung des gegenwärtigen Standes von der Frage nach der Labilität von Proteïnstoffen in Pflanzenzellen findet sich in meiner Schrift: »The Energy of Living Protoplasm, London, 1896«.

---

[1]) Ter Meer, Ann. d. Chem. 181, 1.

125. Theodor Posner: Ueber die Condensation von Nitromethan mit substituirten aromatischen Aldehyden.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 30. März.)

Während die aliphatischen Aldehyde, wie Henry [1]) gezeigt hat, ziemlich heftig mit Nitromethan reagiren und unter einfacher Anlagerung nitrirte Alkohole bilden, ist die Einwirkung aromatischer Aldehyde weit träger und findet nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln, und zwar unter Wasserabspaltung, statt. Auf diese Weise erhielt Priebs [2]) Phenylnitroäthylen aus Benzaldehyd und Nitromethan.

Durch analoge Condensation von *o*-Nitrobenzaldehyd und Nitromethan musste sich auf bequeme Weise das Dinitrostyrol,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH : CH . NO_2,$$

erhalten lassen, und aus diesem hoffte ich durch Reduction zu dem kürzlich von Busch und Rast [3]) auf anderem Wege dargestellten Cinnolin gelangen zu können. Da es mir nicht gelungen ist, aus den Reductionsproducten des Dinitrostyrols, welches selbst auf dem angegebenen Wege leicht erhältlich ist, wohl charakterisirte Verbindungen zu isoliren, und ich durch andere Arbeiten an weiteren Versuchen auf diesem Gebiet verhindert bin, will ich kurz meine bisherigen Ergebnisse mittheilen.

Während sich sowohl *o*- als *m*-Nitrobenzaldehyd unter Anwendung von Chlorzink ganz glatt mit Nitromethan condensiren lassen, und die Isolirung der entstehenden Condensationsproducte keine Schwierigkeit macht, gelang es mir auf keine Weise, auch nicht bei Anwendung anderer Condensationsmittel, andere substituirte aromatische Aldehyde zu dieser Reaction zu bringen. Bei allen Versuchen fand bei niederer Temperatur keine Umsetzung statt, während bei höherem Erhitzen asphaltartige Massen resultirten, aus denen kein krystallisirbares Product zu erhalten war. Nur aus *o*-Amidobenzaldehyd entstand schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gut krystallisirende Verbindung, doch erwies sich dieselbe bei weiterer Untersuchung nicht als das erwartete Condensationsproduct mit Nitromethan, sondern als ein inneres Anhydrid des Amidobenzaldehyds,

[1]) Compt. rend. 120, 1265.
[2]) Ann. d. Chem. 225, 321.
[3]) Diese Berichte 30, 521.

ω-o-Dinitrostyrol (o-Nitrophenylnitroäthylen),

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH:CH.NO_2\end{matrix}.$$

Erhitzt man 5 g o-Nitrobenzaldehyd und 2 g Nitromethan mit 0.5 g Chlorzink im Einschlussrohr 8—9 Stunden auf 160°, so erhält man eine breiige, fast schwarze Masse, welche beim Absaugen oder auf Thon ein braunes Pulver hinterlässt. Krystallisirt man dasselbe aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um, so erhält man hellbraune Kryställchen vom Schmp. 107°. Dieselben erwiesen sich nach ihrem Verhalten sowie bei der Analyse als identisch mit dem von Priebs[1]) durch Nitrirung von Phenylnitroäthylen erhaltenen Körper, dessen Constitution als o-Nitroverbindung damit zugleich bewiesen ist.

$C_8H_6N_2O_4$. Ber. N 6.9.
Gef. » 7.0.

Bei den zahlreichen Versuchen, diesen Körper unter den verschiedensten Verhältnissen zu reduciren, trat stets ein süsslicher, chinolinartiger Geruch auf, der auf die Bildung cyclischer Basen hindeutete, doch gelang es mir nicht, solche Verbindungen zu isoliren.

Zum gleichen Zweck versuchte ich durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriumnitromethan das o-Nitrophenylnitroäthan darzustellen, doch zeigte es sich, dass bei dieser Reaction stets zwei Moleküle Nitrobenzylchlorid mit einem Molekül Nitromethan in Verbindung treten. Dies entspricht den Erfahrungen von Lellmann und Schleich[2]) sowie von Reissert[3]), welche nachwiesen, dass bei Einwirkung äquimolekularer Mengen Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester stets die Dinitrobenzylverbindung erhalten wird, indem die zuerst entstehende Monoverbindung vermöge ihrer stärkeren Acidität das Natrium einer weiteren Menge Natriummalonsäureesters an sich reisst und nun mit einem zweiten Molekül der Nitroverbindung von neuem reagirt. Jedoch gelang es im vorliegenden Falle nicht, nach der Methode von Reissert durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Natriumnitromethan zum Mononitrobenzylnitromethan zu gelangen, sondern auch unter diesen Bedingungen bildete sich stets die disubstituirte Verbindung.

Di-o-nitrobenzylnitromethan, $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_2:CH.NO_2$. Man löst 1.2 g Natrium in 20 ccm absoluten Alkohols und fügt nach dem Erkalten 3 g Nitromethan hinzu. Hierbei scheidet sich Natriumnitromethan als dicker flockiger Niederschlag ab. Nun giebt man hierzu ohne weiteres eine Lösung von 8.6 g o-Nitrobenzylchlorid in 20 ccm absoluten Alkohols. Hierbei wird die Masse wieder dünn-

[1]) Ann. d. Chem. 225, 350.
[2]) Diese Berichte 20, 438. [3]) Diese Berichte 29, 633.

flüssig und färbt sich hellbraun. Man erhitzt etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbade und filtrirt noch heiss von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Die dunkelbraune Flüssigkeit scheidet beim Erkalten erst schmierige Producte und schliesslich bräunliche Krystallwarzen ab. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen und die Krystalle, die jetzt in Alkohol fast unlöslich sind, durch Auskochen mit Alkohol von Schmieren befreit. Die Substanz lässt sich umkrystallisiren, indem man sie in einer geringen Menge siedenden Chloroforms löst, das 2 bis 3-fache Volumen Aether zusetzt, und erkalten lässt. Dunkelgelbe Kryställchen vom Schmp. 140—141.5°, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Wasser und Eisessig; leicht löslich in Chloroform.

$C_{15}H_{13}N_3O_6$. Ber. N 12.7.
Gef. » 12.4.

ω-m-Dinitrostyrol (*m*-Nitrophenylnitroäthylen).

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH:CH.NO_2\end{matrix}.$$

Man erhitzt 5 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 2 g Nitromethan mit 0.5 g Chlorzink drei Stunden im Einschlussrohr auf 150°. Der kaffeebraune breiige Rohrinhalt wird auf Thon abgesogen, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, mit Wasser wieder ausgefällt und nun aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Die bräunlichen Krystalle vom Schmp. 122—124° erwiesen sich als die erwartete Verbindung und identisch mit dem von Friedländer und Lazarus[1]) aus *m*-Nitrozimmtsäure und Salpetersäure erhaltenen Product.

$C_8H_6N_2O_4$. Ber. C 49.6, H 3.1, N 14.4.
Gef. » 50.2, » 3.6, » 14.3.

Auch von dieser Verbindung erhielt ich keine Reductionsproducte.

Unter ähnlichen Bedingungen liess ich *m*-Amidobenzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd und *p*-Oxybenzaldehyd auf Nitromethan einwirken, konnte jedoch, wie schon erwähnt, keine isolirbaren Verbindungen erhalten.

Anhydro-o-amidobenzaldehyd, $C_6H_4<\begin{matrix}N\\CH\end{matrix}$. Als *o*-Amidobenzaldehyd mit Nitromethan und Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen wurde, zeigte sich eine reichliche, fast weisse Abscheidung, die bei weiterem Stehen noch zunahm. Wie die weitere Untersuchung ergab, war das Nitromethan nicht in Reaction getreten, sondern der neue Körper war lediglich durch Einwirkung des Chlorzinks auf den *o*-Amidobenzaldehyd entstanden. Thatsächlich erhielt ich dieselbe Substanz, als ich *o*-Amidobenzaldehyd in absolutem Aether löste und mit Chlorzink in einem fest ver-

[1]) Ann. d. Chem. 229, 333.

schlossenen Gefäss unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen liess. Der Rohrinhalt wird nach dem Verdunsten des Aethers mit lauwarmem Wasser verrieben, um alles Chlorzink zu lösen. Hierdurch wird das Reactionsproduct zuweilen schmierig, doch erhält man es beim Verreiben mit Alkohol leicht wieder fest. In jedem Fall wird die Masse nun mit kaltem Alkohol verrieben. Hierbei löst sich ein Theil mit gelber Farbe auf und kann aus der Lösung mit Wasser in hellgelben Flocken wieder ausgefällt werden. Diese Substanz, die stark zinkhaltig ist, wurde nicht näher untersucht. Das in Alkohol unlösliche Pulver wird nach dem Trocknen in viel siedendem Essigester gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Ligroïn versetzt und stehen gelassen. Nach 24 Stunden haben sich massive, hellgelbe, durchsichtige Krystalle abgeschieden, die bei 214° schmelzen und allem Anschein nach den Anhydro-*o*-amidobenzaldehyd von der angegebenen Formel darstellen. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform, etwas leichter löslich in siedendem Essigester und leicht löslich in Eisessig.

C_7H_5N. Ber. C 81.5, H 4.8, N 13.6.
Gef. » 79.8, » 5.2, » 14.6.

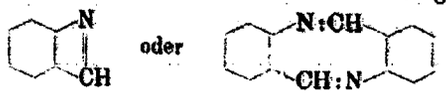
Da die Substanz sehr schwer rein zu erhalten ist und mir nur kleine Mengen derselben zur Verfügung standen, stimmen die Analysenresultate nur annähernd mit den berechneten Werthen überein, doch hat der Körper schon nach seiner Bildungsweise zweifellos die angegebene Zusammensetzung.

Bei der Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Essigsäure erhielt Rudolph[1]) angeblich eine krystallinische Base, der er die Formel C_7H_5N und die vorher angegebene Constitution zuertheilt. Die Verbindung, von der übrigens weder eine Analyse noch irgend welche sonstigen Eigenschaften angegeben werden, kann mit der vorliegenden nicht identisch sein, da die von Rudolph erhaltene Base mit Wasserdampf leicht flüchtig sein soll. Ueberhaupt ist die Existenz der Rudolph'schen Base zweifelhaft, denn Friedländer und Henriques[2]) haben bei Wiederholung der Versuche dieselbe nicht erhalten können. Dagegen geben die zuletzt genannten Autoren an[3]), dass bei der Reduction des Nitrobenzaldehyds unter Umständen ein amorphes Condensationsproduct des Amidobenzaldehyds entsteht, das nicht näher untersucht wurde und vielleicht mit vorliegender, nur schwierig krystallisirender Verbindung identisch ist.

Für die von mir erhaltene Verbindung C_7H_5N, die jedenfalls aus *o*-Amidobenzaldehyd durch Austritt von Wasser entstanden ist,

[1]) Diese Berichte 13, 311. [2]) Diese Berichte 15, 2105.
[3]) l. c. und 15, 5272.

waren folgende beiden Formeln möglich, je nachdem der Wasseraustritt innerhalb eines oder zwischen zwei Molekülen stattgefunden hatte:



Da die Substanz in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, ausserordentlich schwer, in letzterem aber nicht unverändert löslich ist, war dieselbe zu einer Molekularbestimmung ungeeignet. Es wurde daher versucht, ein Derivat der Verbindung von bequemeren Eigenschaften zu erhalten.

Acetylanhydro-*o*-amidobenzaldehyd, $C_6H_4<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ C.COCH_3\end{matrix}$.

Kocht man die vorstehend beschriebene Verbindung eine Stunde lang am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid und schüttelt die erhaltene Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser, so scheidet sich eine fast weisse Schmiere aus, die mit der Zeit erstarrt. Das Product lässt sich durch Lösen in heissem Alkohol oder Holzgeist und Verdünnen der heissen Lösung mit Wasser umkrystallisiren. Mikrokrystallinisches, weisses Pulver vom Schmp. 210°, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Essigester, wenig löslich in Wasser und Aether. Trotzdem der Schmelzpunkt dem der Ausgangssubstanz sehr nahe liegt, zeigen die völlig veränderten Löslichkeitsverhältnisse, sowie die ausgeführte Stickstoffbestimmung, dass nicht der unveränderte Ausgangskörper vorliegt. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die neue Substanz ein Acetylderivat von der angegebenen Formel:

C_9H_7NO. Ber. N 9.7. Gef. N 10.5.

Herr cand. Biltz hatte die Liebenswürdigkeit mit dem noch vorhandenen Rest der Acetylverbindung eine Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Eisessig auszuführen. 0.1125 g der Substanz, gelöst in 24.95 g Eisessig, ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.065°. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 175, während sich 155 für die angegebene monomolekulare Formel berechnet, die demnach wohl sicher vorliegt. Weitere Bestimmungen konnten wegen Substanzmangel leider nicht mehr ausgeführt werden.

Die leichte Ersetzbarkeit des am Kohlenstoff stehenden Wasserstoffs durch Acetyl würde ein Analogon darstellen zu der von Victor Meyer[1]) gemachten Beobachtung, dass :CH-Gruppen in aromatischen Kohlenwasserstoffen acetylirbar sind, wenn beide *o*-Stellungen zu denselben substituirt sind.

[1]) Diese Berichte 28, 3212 und 29, 846.

126. Br. Pawlewski: Neue Methode der Acetylirung von Amidoverbindungen.

(Eingegangen am 31. März.)

Die bei der Acetylirung von organischen Verbindungen oft angetroffenen Schwierigkeiten, wie auch die oft beobachtete Thatsache, dass schwerere, mehr passive Gruppen sich leichter abspalten aus der gegebenen Verbindung als leichtere Gruppen, haben mich zur Benutzung der Thioessigsäure zur Acetylirung bewogen. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei dieser Reaction anstatt Wasser, wie bei der Acetylirung mittels Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, liess voraussetzen, dass die Reaction in diesem Falle bedeutend günstiger verlaufen wird — was auch wirklich der Fall ist. Hierbei erhielt ich unverhofft gute Resultate: die Reaction verläuft leicht, fast momentan; man erhält fast reine Producte und die Ausbeuten sind der Gleichung

$$R.NH_2 + CH_3.CO.SH = R.NH.CO.CH_3 + SH_2$$

gemäss fast theoretische.

Ausser bei qualitativen Proben z. B. mit *p*-Toluidin, *o*-Anisidin, *m*-Xylidin, β-Naphtylamin fand ich die obige Acetylirungsmethode in folgenden Fällen bestätigt:

1. **Acetanilid**, $C_6H_5.NH.C_2H_3O$, erhält man bei der Einwirkung von Essigsäure ziemlich schwer; man muss hierbei einen grossen Ueberschuss von Essigsäure anwenden und die Körper im Sieden durch 1—2 Tage erhalten. Das Reactionsproduct ist ziemlich stark verunreinigt. Die Thioessigsäure wirkt auf Anilin allsogleich ein, — nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten erwärmt sich die Masse, es entweicht reichlich Schweffelwasserstoff und alsbald erstarrt Alles zu einer weissen krystallinischen Masse. Das zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Reactionsproduct stellt sich als weisse seidenglänzende Blättchen dar, die bei 115—116° schmelzen und einen chemisch reinen Körper vorstellen.

Ber. C 71.11, H 6.66.
Gef. » 70.87, » 6.85.

Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt des Acetanilids von 112—113° ist zu niedrig bestimmt.

2. **Nitro-*m*-Acetanilid**, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Metanitranilin wurde mit Thioessigsäure übergossen, bis zur Lösung des Nitranilins und zur Aufwallung der Masse erhitzt. Aus der noch heissen Flüssigkeit schlägt Wasser einen weissen Körper in mehr als 95 pCt. der theoretischen Ausbeute nieder. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt dieser Körper bei 154—156°.

Ber. C 53.33, H 4.44.
Gef. » 52.93, » 4.52.

Meyer und Stüber[1]) beschreiben Nitro-*m*-acetanilid als »hellgelbe Blättchen« mit dem Schmelzpunkt 141—143°, und Meldola und Salmon[2]) geben den Schmelzpunkt mit 150—150.5°. Diese beiden Angaben sind ungenau.

3. Methylacetanilid, $C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$. Beim Zusammenbringen der auf einander wirkenden Körper erwärmt sich die Masse und wallt auf. Das mit Wasser niedergeschlagene Reactionsproduct stellt anfangs einen öligen Körper dar, der jedoch mit der Zeit in Gestalt von farblosen prismatischen Säulen krystallisirt. Dieser Körper ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aus dem er sehr schön krystallisirt, was bei der Darstellung dieses Körpers zu berücksichtigen ist. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man prismatische, farblose, 4—6 cm lange Säulen, welche bei 102—104° schmelzen.

Ber. C 72.48, H 7.38.
Gef. » 72.18, » 7.27.

4. *ab*-Acetphenylhydrazin, $C_6H_5NH.NH.C_2H_3O$, kann nach E. Fischer[3]) mittels Essigsäure durch »mehrstündiges Kochen der Base mit dem dreifachen Gewicht von Eisessig« erhalten werden. Mit Thioessigsäure entsteht es sogleich, und das Product ist mit harzigen Substanzen nicht verunreinigt; schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man einen reinen, bei 128—130° schmelzenden Körper.

Ber. C 64.00, H 6.66.
Gef. » 63.79, » 6.83.

5. Diacetbenzidin, $(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$, erhält man bei Anwendung von Essigsäure ziemlich schwer; man muss einen bedeutenden Ueberschuss von Essigsäure benutzen und ziemlich lange erwärmen. Bei der Anwendung von Thioessigsäure in wenig grösserem Ueberschuss über die theoretische Menge entsteht momentan ein weisser Körper in theoretischer Ausbeute. Der mehrmals mit Alkohol und Essigsäure ausgekochte Körper sintert bei 317—320°, ohne deutlich zu schmelzen. Nach H. Schmidt und G. Schultz[4]) schmilzt das aus Eisessig auskrystallisirte Diacetbenzidin bei 317°. Dieser Körper verbrennt bei der gewöhnlichen Verbrennungsmethode schwer und giebt folgende Resultate:

Ber. C 71.64, H 5.96.
Gef. » 70.35, 70.92, » 6.22, 6.68.

J. Strakosch[5]) erhielt bei der Verbrennung von Diacetbenzidin einen noch kleineren Procentgehalt von Kohlenstoff (70.63 und 70.54),

---

[1]) Ann. d. Chem. 165, 183.
[2]) Journ. chem. Soc. 53, 778.
[3]) Ann. d. Chem. 190, 130.
[4]) Ann. d. Chem. 207, 332.
[5]) Diese Berichte 5, 236.

wobei er unrichtig die theoretische Menge des Kohlenstoffs in Diacetbenzidin auf 70.9 pCt. berechnet hat. Schmidt und Schultz geben keine Analysenresultate von Diacetbenzidin an.

Da Monoacetbenzidin bei 199° schmilzt und nach den noch vor einigen Jahren in meinem Laboratorium von Hrn. Józef Tuleja ausgeführten Untersuchungen Triacetbenzidin bei 215—216° und auch Tetracetbenzidin bei 176° schmilzt, kann man nicht annehmen, dass das von mir erhaltene Product mit fremden verunreinigt wäre. Den zu geringen Kohlenstoffgehalt, welchen man bei der Verbrennung erhielt, kann man also nicht anders erklären, als dadurch, dass der Körper sehr schwer verbrennt.

6. Acetanthranilsäure, o-$CO_2H.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Die Anthranilsäure wird durch Essigsäure fast gar nicht acetylirt, jedoch sehr leicht mittels Thioessigsäure. Nach dem Uebergiessen der Anthranilsäure mit Thioessigsäure erwärmt sich die Masse, wallt auf und erstarrt plötzlich zu einer weissen, ziemlich reinen Masse. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Blättchen, welche bei 184—186° schmelzen.

Ber. C 60.33, H 5.02.
Gef. » 60.27, » 5.37.

Die Acetylirung von anderen Verbindungen mittels Thioessigsäure beabsichtige ich weiter zu führen.

Lemberg, März 1898.

Chem.-technisches Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

127. O. Hesse: Ueber Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 4. April.)

Kurze Zeit nach Einsendung meiner gleichbenannten, in diesen Berichten 30, 1893, enthaltenen Mittheilung war es mir möglich, grössere Mengen der geographischen Flechte zu sammeln und so meine vordem ausgesprochene Vermuthung über Rhizocarpsäure[1]) näher zu prüfen. Die bezügliche Untersuchung ergab nun nicht die vermuthete Formel, $C_{40}H_{30}O_9$, für diese Substanz, aber auch nicht die von Zopf[2]) dafür aufgestellte Formel, $C_{13}H_{10}O_3$, (oder $C_{26}H_{20}O_6$), sondern $C_{28}H_{22}O_7$. Auch ist diese Substanz keine ausgesprochene Säure und lässt sich daher leicht von zwei wirklichen Säuren, der Parellsäure und Rhizonsäure, von welchen sie in Rhizocarpon geographicum f. contiguum begleitet wird, auf chemischem Wege trennen,

[1]) Diese Berichte 30, 363. [2]) Ann. d. Chem. 284, 116.

wie ich in meinen ausführlichen Mittheilungen über meine Flechtenuntersuchungen zeigen werde. Da indess der Theil dieser Mittheilungen, in welchem die Untersuchung der genannten drei Substanzen enthalten ist, erst gegen Ende dieses Jahres erscheinen wird und da die Flechten auch von andern Seiten zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht werden, somit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass inzwischen diese neue Säure auch von anderer Seite angetroffen wird, so möchte ich zur Vermeidung von Collisionen schon jetzt hier kurz darüber berichten.

Die Rhizonsäure (abgeleitet aus Rhizocarpon) ist nach $C_{19}H_{20}O_7$ zusammengesetzt.

$C_{19}H_{20}O_7$.	Ber. C	68.33,	H	5.55.
	Gef. »	63.68, 63.35,	»	5.38, 5.60.

Sie bildet weisse, kurze, fast würfelförmige Prismen, welche krystallwasserfrei sind und bei 185° unter Schäumen schmelzen, krystallisirt leicht aus heissem Alkohol oder Eisessig, löst sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig in Eisessig, Alkohol oder Aether und giebt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung. Mit Basen bildet sie hübsch krystallisirende Verbindungen. Von kochendem Barytwasser wird sie zersetzt, wobei 1 Molekül Kohlensäure in Form von Baryumcarbonat zur Abscheidung gelangt, während Betaorcin und Rhizoninsäure gelöst bleiben. Der Vorgang entspricht vollkommen dem, der bei der gleichen Zersetzung der Evernsäure statthat. Während aber dort das Orcin die Muttersubstanz ist, liegt hier als solche das β-Orcin vor:

$$\underset{\text{Evernsäure}}{C_{17}H_{16}O_7} + H_2O = CO_2 + \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Everninsäure,}}{C_9H_{10}O_4}$$

$$\underset{\text{Rhizonsäure}}{C_{19}H_{20}O_7} + H_2O = CO_2 + \underset{\beta\text{-Orcin}}{C_8H_{10}O_2} + \underset{\text{Rhizoninsäure.}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

Die Everninsäure ist nun, wie ich an einem andern Orte demnächst zeigen werde, Methylorcinolcarbonsäure, die Rhizoninsäure dagegen die damit homologe Methylbetorcinolcarbonsäure und diese ihrerseits metamer mit dem Betorcinolcarbonsäuremethylester:

$$\underset{\text{Rhizoninsäure}}{C_8H_7(OH)(OCH_3)COOH} \qquad \underset{\substack{\text{Betorcinolcarbonsäuremethylester}\\ \text{(Physcianin).}}}{C_8H_7(OH)_2.COOCH_3}$$

Bis vor Kurzem war von natürlich vorkommenden β-Orcin-Derivaten, ausser dem von Mentschutkin [1]) dargestellten β-Erythrin — das ich jedoch in den verschiedensten Roccellen bis jetzt vergeblich suchte —, nur die von Stenhouse und Groves [2]) entdeckte Barbatin-

[1]) Bulletin de la Société chimique 2, 424.
[2]) Ann. d. Chem. 203, 302.

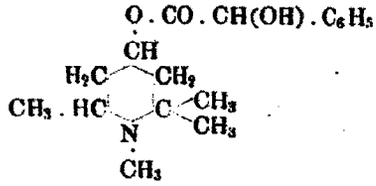
säure bekannt. Ich reihte daran das Atranorin, die Atranorinsäure und den Betorcinolcarbonsäuremethylester[1]). Irrthümlich ist aber an citirter Stelle, wie ich jetzt erst bemerke, anstatt dieses Esters der Hämatommsäureäthylester angeführt worden, der nicht vom β-Orcin derivirt, sondern vom Physciol.

An diese jetzt bekannten β-Orcinderivate reihen sich nun die Rhizonsäure und deren Abkömmlinge an. Bezüglich des Näheren erlaube ich mir auf die obengenannte Mittheilung zu verweisen[2]).

128. C. Harries: Zur Kenntniss des Euphthalmins.

(Eingegangen am 6. April.)

In einer Abhandlung über einige Tropeïne der Triacetonaminreihe[3]) habe ich das Phenylglykolyl-*N*-methyl-β-vinyldiacetonalkamin beschrieben und ihm folgende Formel zuertheilt:



Da diese Substanz als ein kräftiges, die Accomodation nicht beeinflussendes Mydriaticum Bedeutung erlangt hat, habe ich ihr den Namen »Euphthalmin« beigelegt, aus »εὖ ὀφθαλμος« gebildet.

Euphthalminchlorhydrat, $C_{17}H_{25}O_3N.HCl$. Dieses Salz ist früher[4]) als ein zerfliessliches Pulver beim Einleiten von wohl getrocknetem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base erhalten worden. Bei Bearbeitung grösserer Mengen hat sich herausgestellt, dass dasselbe beim Umkrystallisiren seine zerfliesslichen Eigenschaften vollständig verliert und ein sehr beständiges, schneeweisses, krystallinisches Product bildet. 1 g davon löst sich bei Siedehitze in ca. 2 ccm absolutem Alkohol und wird durch Zusatz von wenig Aether in kugeligen Aggregaten ausgefällt. Dieselben sintern bei 181° und schmelzen bei 183—184°. Von Wasser werden sie sehr leicht aufgenommen.

[1]) Diese Berichte 30, 358.

[2]) Dieselbe wird im Laufe dieses Jahres im Journ. f. prakt. Chem. erscheinen.

[3]) Ann. d. Chem. 296, 328.

[4]) Ann. d. Chem. 296, 342.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

Ber. für $C_{17}H_{25}O_3N$, HCl.

0.1981 g Sbst.: 0.1441 g H_2O und 0.4511 g CO_2.

0.2478 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

0.28 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 773 mm).

Ber. Cl 10.84, N 4.27, C 62.29, H 7.93.

Gef. » 11.02, » 4.36, » 62.10, » 8.08.

Euphthalminsalicylat, $C_{17}H_{25}O_3N$, $C_6H_4(OH).COOH$. Dieser Körper wird erhalten durch Vermischen äquimolekularer Mengen der Base und Salicylsäure in absolut ätherischer Lösung. Er lässt sich aus absolutem Alkohol-Aether umkrystallisiren und schmilzt dann bei 115—116°. Von Wasser wird er sehr leicht aufgenommen.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz.

Ber. für $C_{24}H_{31}O_6N$.

I. 0.2236 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 740 mm).

II. 0.2296 g Sbst.: 0.1524 g H_2O und 0.5614 g CO_2.

$C_{24}H_{31}O_6N$. Ber. N 3.26, C 67.13, H 7.22.

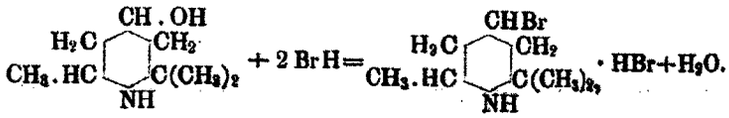
Gef. » 3.48, » 66.68, » 7.37.

---

129. H. Pauly und C. Harries: Zur Kenntniss der γ-Halogenpiperidine.

(Eingegangen am 6. April.)

Durch Anlagerung von Jodwasserstoff an die Acetonine erhielt E. Fischer[1]) Jodpiperidine. Dieselben Verbindungen lassen sich auch direct aus dem Triacetonalkamin, bez. Vinyldiacetonalkamin durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure gewinnen. In analoger Weise liefert Bromwasserstoffsäure die entsprechenden Brombasen, z. B. entsteht aus Vinyldiacetonalkamin, das wir speciell in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben, γ-Bromtrimethylpiperidin:



Wir haben die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Vinyldiacetonalkamin deshalb studirt, weil dieses, wie Harries[2]) feststellte, in 2 stereoisomeren Formen auftritt, und weil wir hofften, auf

---

[1]) Diese Berichte 17, 1791 und 1796.

[2]) Ann. d. Chem. 294, 336.

dem gedachten Wege zu je 2 sterisch verschiedenen Jod-, bez. Brom-Trimethylpiperidinen gelangen zu können, die den beiden Alkaminen entsprechen würden. Indessen entsteht immer nur je ein Halogenderivat, von denen die Jodbase mit der von E. Fischer aus Vinyldiacetonin durch JH-Anlagerung erhaltenen identisch ist.

Ferner gedachten wir durch Umsetzung der Halogenbasen mit den Silbersalzen der Benzoësäure und Mandelsäure zu den von Harries[1]) beschriebenen Tropeïnen der Alkamine zu kommen. Allein hier verlief die Reaction so, dass beispielsweise aus mandelsaurem Silber und Jodtrimethylpiperidin neben Jodsilber mandelsaures Vinyldiacetonin entstand. Es bildet sich also intermediär durch JH-Abspaltung aus der Jodbase das Jodhydrat des Vinyldiacetonins, welches sich dann mit dem Silbersalz umsetzt. Thatsächlich gehen auch die γ-Halogenpiperidine — besonders bei Gegenwart von Wasser — sehr leicht in die isomeren halogenwasserstoffsauren Acetonine über.

γ-Jodtrimethylpiperidin.

Das Jodhydrat des γ-Jodtrimethylpiperidins scheidet sich als schwerlösliches, sandiges Pulver ab, wenn man 1 Theil Vinyldiacetonalkamin, α- oder β-Form, mit 4 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) 1 Stunde lang im Rohr auf 150° erhitzt. Löslichkeit: 1 Theil in 18—20 Theilen kochenden Wassers. Die durch kohlensaure Alkalien in Freiheit gesetzte Base vom Schmp. 61° erwies sich in jeder Beziehung identisch mit der seinerzeit von E. Fischer[2]) beschriebenen Substanz.

$C_8H_{16}NJ$. Ber. C 37.95, H 6.32.
Gef. » 38.34, » 6.61.

γ-Bromtrimethylpiperidin.

Das Bromhydrat der Brombase entsteht auf dieselbe Weise, wie das Jodhydrat der Jodbase, wenn man eines der Alkamine anstatt mit Jodwasserstoffsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.8) behandelt. Es krystallisirt aus Wasser (Löslichkeit: 1 Theil in 7 Theilen Wasser von 100°) in kleinen zugespitzten Prismen. Bei 100° getrocknetes Salz gab folgende Zahlen:

$C_8H_{16}NBr, HBr$. Ber. N 4.9. Gef. N 5.2.

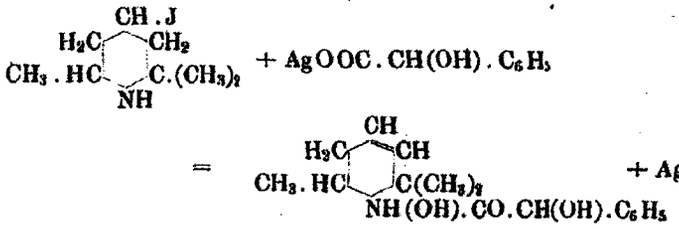
Die freie Brombase wird aus dem Bromhydrat durch kohlensaure Alkalien als Oel abgeschieden, das in der Kälte zu einer bei 16° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Sie ist, wie die Jodbase, in Wasser so gut wie unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer Zersetzlichkeit in der Hitze konnte sie nicht in eine zur Analyse geeignete

[1]) Ann. d. Chem. 296, 328. [2]) Diese Berichte 17, 1791 und 1796.

Form gebracht werden. Sie wurde deshalb in das pikrinsaure Salz übergeführt, das beim Zusammengeben einer alkoholischen Pikrinsäurelösung und einer petrolätherischen Lösung der Base ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in zwitterartig verwachsenen, braungelben, quadratischen Täfelchen vom Schmp. 188—190°.

$C_9H_{16}NBr, C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 12.9. Gef. N 13.5.

Zur Umsetzung mit mandelsaurem Silber wurden äquivalente Mengen der Jodbase und mandelsauren Silbers in petrolätherischer Lösung 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Es schieden sich neben Jodsilber alsbald weisse Flocken aus, welche aus kochendem Toluol in feinen Nädelchen vom Schmp. 147° krystallisirten. Da die Analyse (ber. Proc. N = 5.21) nicht entschied, ob Phenylglykolyl-vinyldiacetonalkamin oder das isomere mandelsaure Vinyldiacetonin vorlag, so wurde Letzteres zum Vergleich aus Vinyldiacetonin und Mandelsäure dargestellt, und in jeder Hinsicht (Schmp. 147°, Analyse, gef. N = 5.17) mit dem aus der Jodbase und mandelsaurem Silber erhaltenen Körper als identisch erkannt. Die Reaction wird in folgenden Formeln wiedergegeben:



130. Hermann Pauly: Ueber die Einwirkung von Brom auf Triacetonamin.

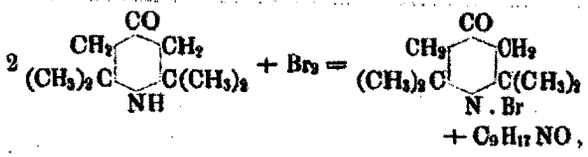
(Eingegangen am 6. April.)

Lässt man in eine wässrige Lösung von Triacetonaminbase durch Bromkaliumlösung verdünntes Brom (am besten 1 Th. Brom auf 1 Th. Bromkalium in 2 Th. Wasser) unter Kühlung allmählich einfliessen, so fallen nach einander zwei Körper aus.

Den zuerst entstehenden erhält man ausschliesslich, solange nicht mehr als die einem Atom entsprechende Menge Brom auf 1 Mol. Triacetonamin verbraucht ist, als einen blassgelben krystallinischen Niederschlag. Lässt man dann mehr Brom zufliessen, so scheidet sich der zweite Körper als rothgelb gefärbtes, sandiges Pulver aus.

Der Erste ist seinem Verhalten und der Analyse nach

dadurch entstanden, dass das Wasserstoffatom der secundären Amingruppe im Triacetonamin durch Brom ersetzt worden ist, unter gleichzeitiger Bildung von bromwasserstoffsaurem Triacetonamin:



$$2\,C_9H_{17}NO + Br_2 = C_9H_{16}NOBr + C_9H_{17}NO,HBr.$$

N-Bromtriacetonamin ist sehr schwerlöslich in Wasser, dagegen leicht in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Petroläther krystallisirt es beim Verdunsten der Lösung in langen zerschlissenen Bändern vom Schmp. 44°.

$C_9H_{16}NOBr$. Ber. N 6.0, Br 34.2.
Gef. » 6.3, » 34.3.

In seinem Verhalten ähnelt es ganz den von Tscherniak, A. W. Hofmann u. A.[1]) beschriebenen Alkylhalogenaminen. Es bildet ebensowenig wie diese, mit Säuren Salze, scheidet aus Jodkalium Jod ab u. s. w.

Perbromtriacetonaminbromhydrat.

Der zweite der beiden bei der Einwirkung von Brom auf Triacetonaminbase ausfallenden Körper ist das Product einer lockeren Vereinigung von wahrscheinlich zwei Atomen Brom mit dem bei der Bromirung des Triacetonamins nebenher sich bildenden bromwasserstoffsauren Triacetonamin. Man erhält ihn selbstverständlich ausschliesslich, wenn man anstatt der freien Base von vorne herein ihr Brombydrat anwendet.

Die Substanz ist dadurch gekennzeichnet, dass sie leicht wieder in ihre Componenten zerfällt. Dies geschieht allmählich schon beim mehrtägigen Liegen des Körpers an der Luft, rasch beim Kochen mit Wasser und Uebergiessen mit Bromwasserstoffsäure. Schwefligsäure- und Bisulfit-Lösungen lösen ihn sofort unter Entfärbung; aus Jodkalium wird Jod in Freiheit gesetzt. Während sich das Perbromid in Wasser nicht löst, wird es etwas von Bromwasser aufgenommen. Es ist wenig in Aether, leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton löslich; letzteres wird unter Abscheidung bromwasserstoffsaurer Base bromirt. Aus Chloroform-Aether erhält man das Perbromid in schönen, goldgelben, flachen Nadeln, die sich bei 71—72° zersetzen und so unbeständig sind, dass auf ihre Analyse verzichtet werden musste.

[1]) Diese Berichte 8, 1470; 9, 146; 16, 558; 23, Ref. 386; 26, Ref. 188; Ann. d. Chem. 230, 222.

Doch liess sich aus der zum vollständigen Ausfällen des Triacetonaminbromhydrates in Gestalt des wasserunlöslichen Perbromids und aus dem Gewicht des erhaltenen Productes feststellen, dass dasselbe wahrscheinlich nach der Formel

$$C_9H_{17}NO, HBr, Br_2$$

zusammengesetzt und also als Perdibromtriacetonaminbromhydrat anzusehen ist.

Dibromtriacetonaminbromhydrat.

Erhitzt man das Perbromid für sich über seinem Schmelzpunkt, etwa auf 80—90°, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und die ganze Masse wird zu einem zähen, langsam erstarrenden Brei. Im Vacuum erfolgt dieselbe Reaction häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Waschen mit Bromwasserstoffsäure lässt sich das Gemisch in fast gleiche Theile zweier Salze zerlegen, von denen sich das eine in der Säure leicht löst, während das andere darin so gut wie unlöslich ist. Jenes ist das Bromhydrat eines zurückgebildeten, dieses dagegen dasjenige eines dibromsubstituirten Triacetonamins.

Dibromtriacetonaminbromhydrat ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, doch kann man es in kleinen Portionen aus viel kochender Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) in kleinen sechsseitigen Täfelchen, die sich bei ca. 203° zersetzen, krystallisirt erhalten. Es dissociirt schon in schwach saurer Lösung.

$C_9H_{15}NOBr_2, HBr$. Ber. C 27.41, H 4.06, N 3.56, Br 60.91.
Gef. » 28.04, » 4.80, » 3.59, » 60.56.

Die Reaction hat also beim Erhitzen des Perbromids insofern einen unerwarteten Verlauf genommen, als man hätte erwarten sollen, dass nach der Gleichung

$$C_9H_{17}NO, HBr, Br_2 = C_9H_{16}NOBr, HBr + HBr$$

ein Monobromtriacetonaminbromhydrat entstehen würde.

In Wirklichkeit aber diente das Brom der einen Hälfte des Perbromids dazu, um die andere Hälfte zweifach zu bromiren, sodass bromwasserstoffsaures Triacetonamin zurückgewonnen wurde. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underset{\text{Perbromid}}{2C_9H_{17}NO, HBr, Br_2} = \underset{\substack{\text{bromwasserstoffsaures}\\ \text{Dibromtriacetonamin}}}{C_9H_{15}NOBr_2, HBr} + \underset{\text{bromwasserstoffsaures Triacetonamin.}}{C_9H_{17}NO, HBr} + 2HBr.$$

In einer Ausbeute von etwa 90 pCt. der Theorie erhält man das Salz direct, wenn man in die auf 80—90° erwärmte, stark bromwasserstoffsaure Lösung von einem Molekül Triacetonamin zwei

Moleküle (gleich 4 Atome) Brom, durch Bromkaliumlösung verdünnt, einlaufen lässt. Das ausfallende Bromhydrat bildet dann ein weisses sandiges Pulver, welches zu weiteren Versuchen nur noch mit Alkohol und Aether gewaschen wird.

Auch bei dieser Anordnung des Versuchs entsteht kein Monobromid, selbst wenn nur halb so viel Brom angewendet wird. Es scheint demnach der symmetrische Bau des Triacetonamins dem gleichzeitigen Eintritt von zwei Atomen Brom günstig zu sein. Ferner konnte constatirt werden, dass die Existenz des Dibromtriacetonamins nur durch die dem Triacetonamin eigene, vollständige Besetzung der α-Kohlenstoffatome durch vier Methylgruppen bedingt ist, denn das nur drei Methyle enthaltende homologe Vinyldiacetonaminbromhydrat lieferte zwar ein Perbromid, doch keine Bromsubstitutionsproducte.

Wenn man bei der zuletzt beschriebenen Darstellung von bromwasserstoffsaurem Dibromtriacetonamin nur mit schwach saurer Lösung arbeitet, so fällt neben dem Salz ein öliger, in der Kälte erstarrender Körper nieder. Vermöge seiner Leichtlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln lässt er sich leicht von dem Hauptproduct trennen. Mehrfach aus Aether umkrystallisirt, bildet er grosse, rautenförmige und sechsseitige, gelbgrüne Tafeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 72° schmelzen. Der Analyse nach enthalten dieselben 3 Atome Brom, doch weichen die gefundenen Zahlen nicht unbedeutend von den für ein Tribromtriacetonamin sich berechnenden ab. Gefunden wurde:

C 29.5, 30.0, H 3.29, 3.49, Br 61.96, 62.07.

Tribromtriacetonamin verlangt:

C 27.55, H 3.57, Br 61.22.

Von einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers musste vorläufig wegen Mangels an Material Abstand genommen werden.

Dibromtriacetonaminbase.

Die freie Base scheidet sich beim Verreiben des bromwasserstoffsauren Salzes mit Sodalösung als kreidiges Pulver ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, etwas löslich in Aether und Alkohol, leichter in Chloroform. Am besten krystallisirt man sie aus heissem Benzol um (Löslichkeit ca. 1 : 10), woraus sie in feinen, atlasglänzenden Nädelchen anschiesst. Sie zersetzt sich zwischen 140 und 150°. Dibromtriacetonamin ist eine äusserst schwache Base.

$C_9H_{15}NOBr_2$. Ber. Br 51.1. Gef. Br 50.7.

Durch Kochen mit Wasser konnten sowohl aus der Base, wie auch aus ihrem Bromhydrat zwei neue Körper, ein bromhaltiger und ein bromfreier, gewonnen werden. Ersterer geht, wenn die bromirte Base einer raschen Wasserdampfdestillation unterworfen wird, mit

den Wasserdämpfen als gelbgrünes, häufig in der Vorlage erstarrendes Oel über, unlöslich in Wasser, und von stechendem, campherartigem Geruche, während der grösste Theil des zurückbleibenden Dibromtriacetonamins verharzt. Zur Reindarstellung wurde der Körper auf Thon von anhängendem Oel gut abgepresst und mehrfach aus Petroläther umkrystallisirt. Er bildet blass smaragdgrüne, gut ausgebildete Prismen, die bei 60—61° schmelzen und nach der Analyse ein

isomeres Dibromtriacetonamin

sind. Die Analyse gab folgende Werthe:

$C_9H_{15}NOBr_2$. Ber. C 34.50, H 4.79, Br 51.12.
Gef. » 34.97, » 4.52, » 51.14.

Die Substanz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In starker Bromwasserstoffsäure löst sie sich und wird daraus durch kohlensaure Alkalien wieder abgeschieden. Sie findet sich auch in kleiner Menge in den von der Darstellung des Dibromtriacetonamins herrührenden Mutterlaugen vor, aus denen sie durch Sodalösung und Ausschütteln mit Petroläther isolirt werden kann.

Wird dagegen Dibromtriacetonamin erst längere Zeit (½ bis 1 Stunde) mit Wasser gekocht und dann der Wasserdampfdestillation ausgesetzt, so enthält das überdestillirte Wasser eine durch Kalilauge leicht abscheidbare Base. Dieselbe enthält kein Brom mehr, bildet ein bei etwa 170° siedendes Oel, das leicht verharzt, und besitzt einen erfrischenden mentholartigen Geruch. Da die erhaltene Menge nur zur Analyse reichte (gef. C 69.5, H 11.1, N 9.08), so musste auf weitere Versuche mit dieser Base verzichtet werden.

Benzoyloxybromtriacetonamin

wurde erhalten durch Digeriren von Dibromtriacetonamin mit benzoësaurem Silber in Chloroformlösung. Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, Aether, Aceton, und fällt aus ätherischer Lösung beim Versetzen mit Petroläther in feinen bromhaltigen Nädelchen aus, die bei 114° schmelzen.

Der Analyse nach ist bei der Reaction nur ein Brom gegen den Rest der Benzoësäure ausgetauscht worden.

$C_{16}H_{20}NO_3Br$. Ber. C 54.24, H 5.65.
Gef. » 54.27, » 6.35.

Iminotriacetonamin.

Wenn man 1 Theil bromwasserstoffsaures Dibromtriacetonamin mit 10 Theilen concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte stehen lässt, so geht das schwer lösliche Salz bald vollständig in Lösung.

Beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kali scheidet sich eine Base als Brei feiner Nädelchen ab. Die Base ist bromfrei, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether und Benzol weniger und krystallisirt aus letzterem in feinen Prismen, die bei 180—181° schmelzen. Lässt man sie an feuchter Luft liegen, so verbindet sie sich allmählich mit einem Mol. Krystallwasser (analysirt). Auch aus Wasser erhält man sie krystallwasserhaltig in hübschen rechteckigen Tafeln mit abgestumpften Ecken, deren Wasser bei 100° entweicht. Die wasserfreie Base sublimirt prächtig in Nadeln, sie bläut Lakmus und ist giftig. Ihre Analysen stimmen auf die Formel $C_9H_{16}N_2O$.

Ber. C 64.18, H 9.58, N 16.66.
Gef. » 64.28, 63.73, 64.26, » 9.81, 9.75, 9.78, » 16.74.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode ergab die einfache Molekulargrösse der Base.
0.2784 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 25.28 g Benzol um 0.154°.

Ber. M 168. Gef. M 191.

Die Base besitzt also die einfache Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2O$, und bezeichne ich sie als Iminotriacetonamin. Sie ist entstanden durch Ersatz der beiden Bromatome im Dibromtriacetonamin durch die Iminogruppe.

Iminotriacetonamin bildet mit wässrigen Säuren nur Salze, in denen auf ein Aequivalent Base ein Aequivalent einer einbasischen Säure kommt. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

Das Chlorhydrat und das in Spiessen und Sternen krystallisirende Bromhydrat sind sehr wasserlöslich.

Charakteristisch ist das Jodhydrat. Es krystallisirt aus heissem Wasser (Löslichkeit etwa 1 : 2) in Nadeln und Prismen.

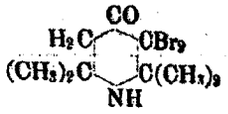
$C_9H_{16}N_2O, HJ$. Ber. J 42.91. Gef. J 42.95.

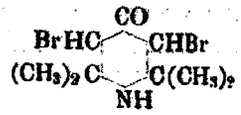
Auch das Chloroplatinat ist leicht löslich in Wasser (ca. 1 : 2). Es bildet kleine, zugespitzte, orangefarbene Prismen. Beim Kochen wird leicht Platinsalmiak in kleinen Mengen abgespalten.

$[C_9H_{16}N_2O . HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.34. Gef. Pt 26.69.

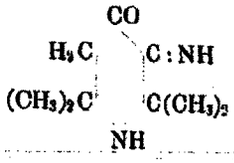
Was nun die Constitutionsformel des Dibromtriacetonamins anbetrifft, so kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass bei der Bromirung kein Brom an den Stickstoff getreten ist, denn dann würde die Base kein Bromhydrat bilden. Die beiden Bromatome sitzen also am Kohlenstoff. Selbstverständlich sind sie nun dort eingetreten, wo das Triacetonamin seine beweglichsten Wasserstoffatome hat, nämlich in die der Carbonylgruppe benachbarten CH_2-Gruppen. Es bleibt somit nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten: Entweder haben die Bromatome zwei Wasserstoffe derselben Methylengruppe substituirt,

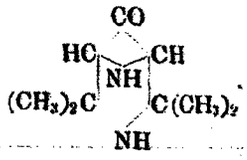
oder sie haben sich auf beide Methylengruppen vertheilt. Folgende Formeln geben ein klares Bild der beiden denkbaren Fälle:

I. 

II. 

Ersetzen wir jetzt beide Bromatome durch NH, so haben wir für Iminotriacetonamin die Auswahl zwischen folgenden beiden Formeln:

I. 

II. 

Besitzt die Base die Formel I, so müsste sie sich leicht in NH_3 und Ketotriacetonamin spalten lassen, besitzt sie die Formel II, so ist sie das Derivat einer eigenartigen Combination eines Piperidinringes mit einem Piperazinring. Welche von beiden Formeln die richtige ist, lässt sich jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die weitere Untersuchung des Iminotriacetonamins habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Rossbach aufgenommen, und hoffen wir, nächstens darüber ausführlich berichten zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

131. Edmund O. von Lippmann: Ueber eine harzartige Substanz aus Rübensaft.

(Eingegangen am 2. April.)

In der »Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen« (Bd. 20, 248) haben Andrlik und Votoček kürzlich eine, in den Rüben und den Producten der Rübenzuckerfabrication vorkommende, den Harzsäuren verwandte »Rübenharzsäure« beschrieben, die in dünnen farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{22}H_{36}O_2 + H_2O$ und vom Schmp. 300° krystallisirt, sublimirbar ist, Rechtsdrehung zeigt ($\alpha_D^{20} = +74.4°$), sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig löst, dem schmelzenden Alkali widersteht und eine grosse Reihe zumeist saurer Salze bildet.

Einer, mit diesem Körper nicht identischen, jedenfalls aber ihm analogen Substanz, bin ich im Jahre 1880 begegnet, und gestatte mir die Ergebnisse der damaligen Untersuchung, die aus Mangel an Material unvollständig blieb, in Kürze mitzutheilen. Gegen Ende der

erwähnten, sehr langen Campagne schied sich, bei Verarbeitung der letzten Rüben, beim Aufliessen der Säfte auf die Knochenkohlenfilter eine weisse, schaumige, sehr leichte Masse aus, die sich weder in Wasser, noch in Zuckersaft wieder löste, und von Wasser auch nicht benetzt wurde; sie erwies sich als eine organische Kalkverbindung, und durch Suspension des getrockneten Pulvers in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure konnte in der That der Kalk quantitativ als Gyps abgeschieden werden, und es verblieb eine kaum gefärbte Lösung, die beim Eindampfen einen gelblichen zähen Syrup hinterliess, der beim Stehen rasch völlig erstarrte. Es wurde so ein sprödes, gelbliches Harz erhalten, das bei etwa 278° unter vorheriger Sinterung schmolz, bei weiterem Erhitzen sich unter Verbreitung eines empyreumatischen Geruches zersetzte und eine schwärzliche, schwer verbrennliche Kohle hinterliess; die Substanz quoll in Wasser etwas auf, löste sich fast vollständig in heissem Alkohol und Aether, und gab mit Kalk eine weisse, in Wasser unlösliche, mit Alkali aber eine lösliche und stark schäumende Verbindung. Weder sie selbst, noch die Kalkverbindung konnte, trotz aller Versuche, krystallisirt erhalten werden, und da die Einheitlichkeit nicht feststand, unterblieb auch die Analyse; die Substanz war rechtsdrehend und zeigte in alkoholischer Lösung Werthe, die sich um $\alpha_D = +65^0$ herumbewegten, ohne jedoch in den verschiedenen Fractionen völlige Constanz zu ergeben, sodass sie auch hiernach nicht als einheitlich zu erweisen war.

Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte nur ein fassbares Product, das als Isophtalsäure, $C_8H_6O_4$, erkannt wurde, die bekanntlich bei der Oxydation verschiedener Harzkörper entsteht: sie enthielt 57.73 pCt. C, 3.72 pCt. H, 38.55 pCt. O (ber. 57.83 pCt. C., 3.61 pCt. H, 38.56 pCt. O), krystallisirte in langen, weissen, bei über 300° schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Nadeln, löste sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, und gab ein in feinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, das wasserfrei 45.52 pCt. Ba enthielt (ber. 45.47 pCt. für $C_8H_4BaO_4$).

Beim Schmelzen mit Alkali wurde Protocatechusäure, $C_7H_6O_4$, erhalten, wie das bekanntlich gleichfalls bei vielen Harzkörpern zutrifft. Sie krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmp. 198°, war leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Aether löslich, gab die bekannten Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Soda, lieferte beim weiteren Erhitzen Brenzcatechin (am Schmp. 104°, der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen kenntlich), und enthielt in wasserfreiem Zustande 54.45 pCt. C, 4.02 pCt. H, 41.53 pCt. O (ber. 54.55 pCt. C, 3.90 pCt. H, 41.55 pCt. O), während das Baryumsalz 25.73 pCt. Ba hinterliess (ber. für $(C_7H_5O_4)_2 . Ba + 5H_2O$ 25.65 pCt.).

Durch blosses Kochen der ursprünglichen Harzmasse mit Alkali oder Barythydrat konnte keine Protocatechusäure gewonnen werden,

es befand sich jedoch, wie bei längerem Stehen der eingedickten Flüssigkeit zufällig bemerkt wurde, die Baryumverbindung einer organischen Säure in Lösung, aus der, durch vorsichtige Zerlegung mittels Schwefelsäure und Alkohol, die freie Säure selbst unschwer isolirt werden konnte. Sie bildete schwach gelbe Krystalle, die wasserfrei bei 209° schmolzen, war leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether löslich, färbte sich in verdünnter wässriger Lösung mit Eisenchlorid grün und auf Sodazusatz bläulich und zuletzt roth, gab beim Erhitzen Brenzcatechin, und entsprach ihrer Zusammensetzung nach der Formel $C_9H_8O_4$ (gef. 59.88 pCt. C, 4.62 pCt. H, 35.50 pCt. O; ber. 60.00 pCt. C, 4.44 pCt. H, 35.16 pCt. O). Demgemäss war sie mit der Kaffeesäure zu identificiren, die bekanntlich Hlasiwetz zuerst aus der Kaffeegerbsäure darstellte, während sie in neuerer Zeit von Körner (diese Ber. 15, 2624) in der Rinde von Cinchona cuprea, von Hofmann (ebenda 17, 1922) im Safte des Schierlings, von Bamberger und Landsiedl (Monatshefte f. Chemie 12, 441; 18, 502) in den sogenannten Ueberwallungsharzen der Lärche und Schwarzföhre nachgewiesen, und von Tiemann und Nagai (diese Ber. 11, 657) auch synthetisch aus Protocatechu-Aldehyd aufgebaut wurde. Als Schmelzpunkt der Kaffeesäure findet sich von verschiedenen Autoren 195—213° angegeben, was sich wahrscheinlich dadurch erklärt, dass die Säure aus concentrirter heisser Lösung wasserfrei krystallisirt, aus verdünnter kalter aber wasserhaltig. Von den übrigen, für sie angeführten Reactionen konnten noch bestätigt werden: die Entstehung von Protocatechusäure beim Schmelzen mit Kali, das Reductionsvermögen gegenüber heisser Silberlösung (nicht aber Kupferlösung), und die Reduction durch Natriumamalgam zu Hydrokaffeesäure, $C_9H_{10}O_4$, vom Schmp. 138°; das Baryumsalz krystallisirte in gelblichen Warzen und enthielt 24.00 pCt. Ba, während sich für $(C_9H_7O_4)_2 . Ba + 4 H_2O$ 24.14 pCt. berechnet.

Die Beziehungen der Kaffeesäure zum Brenzcatechin und zur Protocatechusäure, die in manchen Producten der Zuckerfabrication nachgewiesen sind (siehe meine Angaben in diesen Berichten 26, 3061 und 30, 3298), zum Vanillin, das ebenfalls in diesen auftritt, und zur Hydrokaffeesäure, die in verwelkenden Rübenblättern vorkommt (ebenda 20, 3295; 25, 3220; 26, 3063), hätten es sehr wünschenswerth erscheinen lassen, der eigentlichen Stammsubstanz der Kaffeesäure nachzuforschen; leider war dies aber nicht möglich, da die Abscheidung der harzigen Masse auf den Filtern plötzlich aufhörte, als Rüben anderer Herkunft zur Verarbeitung gelangten, und sich auch bis zu dem gleich darauf erfolgten Schlusse der Campagne nicht wieder einstellte.

Ueber ein, dem von mir beschriebenen sehr ähnliches Vorkommniss, berichtete zur selben Zeit (1880) auch Wachtel in der »Oesterr. Zeitschrift f. Zuckerind.« (9, 681 und 10, 205). Bei Verarbeitung fauler Rüben gegen Ende März machten sich Abscheidungen einer ganz analogen, kalkhaltigen Masse bemerklich, aus der hauptsächlich ein gelbes Harz isolirt werden konnte, das schon bei 60° unzersetzt schmolz, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich war, mit Kalk einen weissen Niederschlag, und mit Kali oder Natron wasserlösliche, stark schäumende Verbindungen gab. Wachtel sprach damals die Vermuthung aus, dass beim Faulen der Rüben, in Folge einer Art intracellularer Gährung, Alkohol und weiterhin aus diesem Aldehyd entstehe, der sich bei der Berührung mit Alkalien zu Aldehydharz condensire; seit Strohmer (ebenda 24, 685) Kohlensäure und Alkohol als Product der intracellularen Athmung der Rüben in der That nachgewiesen hat, die Alkohol-Erzeugung durch lebende Pflanzen, den Arbeiten Müntz's und seiner Nachfolger gemäss, als eine keineswegs seltene erkannt wurde, und endlich die Oxydations-Gährungen und Oxydasen näher erforscht werden konnten, dürfte diese Hypothese Wachtel's nicht mehr so abenteuerlich erscheinen wie 1880, es wird vielmehr nur auf den Versuch ankommen, derselben, sobald sich Gelegenheit zur Beobachtung bieten sollte, eine genügende experimentelle Basis zu schaffen.

Ihr zu jener Zeit näher zu treten, fehlte es an Material, und der Rest meiner Substanz reichte nur noch hin, um eine Nachprüfung vorzunehmen, nämlich das Verhalten des Harzes bei der Reduction mittels Zinkstaubes im Wasserstoffstrome festzustellen, das für Aldehydharz gerade damals Gegenstand einer sehr interessanten Arbeit von Ciamician gewesen war (Monatshefte f. Chemie 1. 193). Es wurde hierbei, Ciamician's Vorschrift gemäss, ein innerhalb der Grenzen von mehr als 120° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten, aus dem jedoch nur eine einzige, etwa in der mittleren Fraction enthaltene Substanz, rein abgeschieden werden konnte; sie entsprach der Formel C_9H_{12} (gef. 89.75 pCt. C, 10.25 pCt. H; ber. 90 pCt. C, 10 pCt. H), zeigte den Sdp. 158° und das specifische Gewicht 0.871, gab bei der Oxydation Isophtalsäure mit allen weiter oben angeführten Eigenschaften, und war hiernach als *m*-Methyl-Aethyl-Benzol (oder *m*-Aethyl-Toluol) anzusprechen. Bei der Reduction des Aldehydharzes erhielt Ciamician, neben Aethylbenzol und Methyl-Naphtalin, ebenfalls *m*- (und etwas *p*-) Aethyl-Toluol, und bei der Oxydation des Harzes Isophtalsäure; die Kalischmelze ergab *m*-Xylenol, Oxytoluylsäure und *α*-Oxy-Isophtalsäure (zusammen nur etwa 1.5 pCt.). Die Entstehung von *m*-Aethyl-Toluol und Isophtalsäure wäre allenfalls mit der Gegenwart von Aldehydharz in meiner

Harzmasse zu vereinbaren; hingegen weist die Bildung von Protocatechusäure bei der Kalischmelze, sowie die Absonderung von Kaffeesäure offenbar auf die Anwesenheit noch anderer Muttersubstanzen hin, deren weiteres Studium aber, aus den angeführten Ursachen leider undurchführbar war.

132. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hypertitanate und Hyperborate.

(Eingegangen am 2. April.)

Unsere Versuche mit den höheren Oxyden fortsetzend, hatten wir die Absicht, nicht nur die chemische Natur dieser Verbindungen aufzuklären, sondern auch den Zusammenhang zwischen der Grösse des Atomgewichtes der Elemente, welche die höheren Sauerstoffsäuren bilden, und den Eigenschaften jener salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden geben, nachzuweisen.

Die Untersuchungen über die Verbindungen der Ueberuran-, Ueberwolfram- und Uebermolybdän-Säuren mit den Metallhyperoxyden haben gezeigt, dass mit Abnahme des Atomgewichtes auch die Beständigkeit dieser Verbindungen abnimmt. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente, welche zu einer Gruppe des periodischen Systems gehören, mit Metallhyperoxyden Verbindungen bilden müssen, deren Beständigkeit mit Abnahme des Atomgewichtes sich vermindern muss. Zum Beweise dieser Vermuthung haben wir uns an die Herstellung und das Studium der Ueberborsäure gemacht. Zur Herstellung des Hyperborat-Natriumsuperoxydes haben wir zu Borax die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Aetznatron (auf die Formel $NaBO_3$ berechnet) beigefügt und die erhaltene Lösung gegen eine Stunde bei 40° gehalten; darauf haben wir sie abgekühlt und einen kleinen Ueberschuss der abgekühlten Lösungen von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd zugegossen und die Lösung mit einem gleichen Volumen bis —10° abgekühlten Alkohols gefällt. Dabei entsteht eine weisse krystallinische Masse, welche nach Durchwaschen mit abgekühltem Alkohol und mit Aether auf eine gleichfalls abgekühlte poröse Thonplatte gelegt und daselbst abgepresst wurde. Bei Einwirkung von Wasser lösen sich diese Krystalle leicht, wobei sie sich zersetzen und Sauerstoff entwickeln. Im trocknen Zustande ist dieses Salz gleichfalls unbeständig und zersetzt sich unter Sauerstoffentwickelung. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir vorausgesetzt, dass wir ein Salz der Zusammensetzung $NaO.BO_3$ bekommen

haben; aber die Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes hat uns gezeigt, dass, trotzdem dieses Salz zwar mehr Sauerstoff enthält, als $NaBO_3$ zukommt, seine Menge doch bedeutend geringer ist, als für $NaO.BO_3$ erforderlich ist.

Dieses Salz löst sich, wie gesagt, in Wasser mit Sauerstoffentwickelung; darnach, wenn diese Entwickelung aufhört, scheidet sich aus der Lösung eine verhältnissmässig schwer lösliche, krystallinische Masse des Natriumhyperborates, $NaBO_3 + 4H_2O$, aus. Später erhielten wir das Natriumhyperborat bei Einwirkung eines Ueberschusses von Wasserstoffhyperoxyd (doppelt so viel, als berechnet für $NaBO_3$) auf die gesättigte Lösung von Borax und eine äquivalente Menge von Aetznatron. Nach einigem Verweilen fallen grosse durchsichtige Prismen dieses Salzes aus. —

Dieses Salz ist an der Luft beständig. In wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält es sich ohne Zersetzung, bei Erwärmung aber mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff. Bei Einwirkung schwacher Schwefelsäure auf die Lösung von $NaBO_3$ entwickelt sich Wasserstoffhyperoxyd. Die Krystalle des Natriumhyperborates, welche sich bei allmählicher Abkühlung der wässrigen Lösung absetzen, erweisen sich als grosse, gut ausgebildete, durchsichtige Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Das Salz ist in Wasser schwer löslich: in 100 g Wasser lösen sich 1.17 g des Salzes, und die wässrige Lösung dieses Salzes reagirt alkalisch.

$NaBO_3 + 4H_2O$. Ber. H_2O_2 22.07, B_2O_3 22.72, Na_2O 20.11.
Gef. » 21.6, » 22.46, » 19.7.

Das Studium der Eigenschaften der Ueberborsäure bekräftigt die von uns ausgesprochene Vermuthung: wenn die Ueberborsäure mit Metallhyperoxyden auch Verbindungen bildet, so sind doch diese Verbindungen sehr unbeständig und zersetzen sich theilweise schon zur Zeit der Bildung unter Sauerstoff entwickelung. Trotzdem die Versuche der Herstellung von $NaO.BO_3$ einige Male bei niedriger Temperatur durchgeführt wurden, so ist es uns doch nicht gelungen diese Verbindung zu erhalten, obgleich wir auch, wie gesagt, ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches bei der Lösung Sauerstoff entwickelt, erhielten; die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd erwies in ihm eine viel grössere Menge desselben, als es für $NaBO_3 + 4H_2O$ erforderlich ist. — Bei der Einwirkung von $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ auf die Lösung des Natriumhyperborates bildet sich in Wasser unlösliches Baryum- oder Calcium-Hyperborat. Bei der Einwirkung der Lösung von Silbernitrat setzt sich ein weisser, käsiger Niederschlag ab, welcher sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzt.

Hypertitanate. Die Uebertitansäure haben wir aus $TiCl_4$ hergestellt, wobei wir die von Classen vorgeschlagene Methode be-

nutzten[1]). Zur Herstellung der Verbindung von TiO_3 mit Metallhyperoxyden setzten wir zu der Uebertitansäure einen Ueberschuss der abgekühlten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und die abgekühlte Lösung der Base bis zum Auflösen von TiO_3 und bis zur Verfärbung der erhaltenen gelben Lösung zu. Zu dieser abgekühlten Lösung fügten wir abgekühlten Alkohol bis zur Bildung eines Niederschlages zu. Dieser Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol und danach mit Aether durchgewaschen, auf eine abgekühlte poröse Thonplatte gebracht und nach raschem Abpressen analysirt.

Hypertitanat-Kaliumsuperoxyd, $\begin{matrix}K_2O_4\\K_2O_2\end{matrix}>TiO_3 + 10H_2O$,

stellt eine bei 0° weisse krystallinische Masse dar, welche bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Krystallwasser zerfliesst, Sauerstoff verliert und dabei ihre Farbe ändert, da sie aus dem Weissen in's Gelbe übergeht. Bei der Einwirkung von Wasser zersetzt sich dieses Salz unter reichlicher Sauerstoffentwickelung.

$\begin{matrix}K_2O_4\\K_2O_2\end{matrix}>TiO_3 + 10H_2O$.

Ber.	H_2O_2 32.2,	K_2O 35.6,	TiO_3 15.15.
Gef.	» 32.1, 32.79,	» 35.72, 35.9,	» 14.6, 15.28.

Hypertitanat-Natriumsuperoxyd, $(Na_2O_2)_4.Ti_2O_7 + 10H_2O$,

stellt eine weisse krystallinische Masse dar, welche aus kleinen Prismen besteht. Dieses Salz scheidet kein Jod aus Jodkalium aus. Beim Auflösen in Wasser entwickelt es Sauerstoff; bei längerem Verweilen über Schwefelsäure verliert es Wasser und Sauerstoff. An der Luft erhält sich dieses Salz einige Stunden lang, ohne sich zu verändern.

$(Na_2O_2)_4\ Ti_2O_7 + 10H_2O$.

Ber.	H_2O_2 34.0,	Na_2O 35.42,	TiO_2 22.85.
Gef.	» 34.2, 33.9,	» 35.0, 35.19,	» 22.55, 22.69.

Auf Grund der Daten dieser Analyse müssen wir entweder die Formel $(Na_2O_2)_4.Ti_2O_7 + 10H_2O$ annehmen, wobei man zugeben muss, dass Titan eine noch höhere Oxydationsstufe als TiO_2 besitzt, oder die Formel $(Na_2O_2)_2.TiO_3 + \frac{1}{2}H_2O_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Wir sind geneigt, eher die erste Zusammensetzung des Salzes anzunehmen und meinen, dass ausser TiO_3 noch eine Verbindung Ti_2O_7 möglich ist.

Odessa, Universität.

---

[1]) Diese Berichte 21, 370a.

133. O. Doebner: Ueber Acetondibrenztraubensäure (Carbonyldimethacrylsäure).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 24. März.)

Die grosse Reactionsfähigkeit der Brenztraubensäure gegenüber Aldehyden gab Veranlassung, ihre Wirkung auf Ketone zu untersuchen. Es lassen sich verschiedene Arten der Condensation zwischen diesen Agentien in Betracht ziehen, indem entweder die Methylgruppe des Acetons mit der Carbonylgruppe der Brenztraubensäure oder umgekehrt die Methylgruppe der Brenztraubensäure mit der Carbonylgruppe des Acetons unter Abspaltung von Wasser in Wechselwirkung treten kann.

Es hat sich ergeben, dass bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als wasserentziehendes Agens die Reaction im ersteren Sinne verläuft, indem das Anhydrid einer Acetondibrenztraubensäure oder Carbonyldimethacrylsäure von der empirischen Formel $C_9H_8O_4$, nach der Gleichung $C_3H_6O + 2\,C_3H_4O_3 = C_9H_8O_4 + 3\,H_2O$ sich bildet.

Die Entstehung und die Structur der Säure erklärt die aufgelöste Bildungsgleichung:

$$CO\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\,.\,CO\,.\,COOH\\CH_3\,.\,CO\,.\,COOH\end{matrix}$$
$$= CO\begin{cases}CH:C(CH_3)\,.\,COOH\\CH:C(CH_3)\,.\,COOH\end{cases} + 2\,H_2O.$$

Die Salze der Säure, in denen sie als zweibasisch fungirt, sind dieser Structur entsprechend nach der Formel $C_9H_8O_5Me_2$ zusammengesetzt. Indess wird sie durch Säuren aus diesen Salzen nicht als Säurehydrat, sondern nur als Anhydrid abgeschieden.

Als Ausdruck für die Structur des Anhydrides sind zwei Formeln in Erwägung zu ziehen:

I. $CO\begin{cases}CH:C(CH_3)\,.\,CO\\CH:C(CH_3)\,.\,CO\end{cases}O$, II. $C\begin{cases}CH:C(CH_3)\,.\,CO\\O\\O\\CH:C(CH_3)\,.\,CO\end{cases}$

Die erstere Formel lässt die Substanz als ein normales Säureanhydrid, allerdings mit einem Ring von sieben Kohlenstoffatomen, die zweite Formel als ein Dilacton erscheinen. Die nachfolgend beschriebenen Umwandlungsproducte des Anhydrids, beziehungsweise der Alkalisalze der Säure, lassen sich mit beiden Formeln in Einklang bringen.

Mit Phenylhydrazin bildet sie ein Diphenylhydrazid,

$$C_9H_8O_3(.NH.NHC_6H_5)_2,$$

mit Hydroxylamin neben Kohlensäure ein Dioxim, $C_8H_{12}O_2(:NOH)_2$, mit Ammoniak ein Diimid, $C_9H_8O_2(:NH)_2$. Unter der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Anhydrid entsteht eine Tetrahydroverbindung, $C_9H_{12}O_4$, die Behandlung mit Brom liefert ein gut charakterisirtes Tetrabromid, $C_9H_8Br_4O_4$.

Darstellung des Säureanhydrids.

90 g Brenztraubensäure (2 Moleküle), 45 g Aceton (ca. 1 Molekül) werden in 120 g Eisessig gelöst, dazu 180 g concentrirte Schwefelsäure gesetzt, die Mischung im Oelbade etwa ½ Stunde auf 105—110° erhitzt, bis eine Probe, in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt, an letzteren einen krystallinischen Körper abgiebt. Ist dies der Fall, so wird das ganze Reactionsproduct auf etwa die 10-fache Menge Eis gegossen und im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei scheidet sich bereits der grösste Theil des Säureanhydrids aus, welcher abfiltrirt wird. Durch Verdunsten der Aetherauszüge erhält man noch eine weitere Menge. Das krystallinische Rohproduct wird mit Aether ausgewaschen und aus etwa der 15-fachen Menge Weingeist mehrmals umkrystallisirt. Aus 90 g Brenztraubensäure werden etwa 7—8 g der reinen Substanz gewonnen. Das Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure krystallisirt in viereckigen Tafeln vom Schmp. 166° und destillirt bei 20 mm Druck bei 234° ohne Zersetzung. Es ist in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, löslich in kaltem Eisessig, Chloroform, Methylal, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sowie in Wasser. Von Natronlauge wird es leicht, von Natriumcarbonat schwieriger gelöst, aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung.

Die Analysen entsprechen der Formel $C_9H_8O_4$.

$C_9H_8O_4$. Ber. C 60.00, H 4.44.
Gef. » 59.77, 59.44, » 4.78, 4.92.

Salze der Acetondibrenztraubensäure.

Die Untersuchung der Salze lässt die Substanz als das Anhydrid einer zweibasischen Säure, $C_9H_{10}O_5$, erscheinen. Der zweibasische Charakter wurde zunächst durch Titration festgestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Säureanhydrid in heissem Weingeist gelöst, die Lösung mit Phenolphtaleïn versetzt und mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge im Ueberschuss vermischt, ½ Stunde gekocht und heiss mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitrirt.

I. 0.2100 g Säureanhydrid gebrauchten 22.40 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge,
II. 0.2029 g gebrauchten 22.85 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge zur Sättigung.

Es ergaben sich daraus, bezogen auf 2 NaOH = 80, die Zahlen I. 185, II. 177.

Berechnet für $C_9H_8O_4$.
180.

Das Natrium- und Kalium-Salz sind demnach entsprechend der Formel $C_9H_8O_5Na_2$ und $C_9H_8O_5K_2$ zusammengesetzt und leiten sich von der nur in Form ihres Anhydrids bekannten zweibasischen Acetondibrenztraubensäure, $CO<\begin{matrix}CH:C(CH_3).COOH\\CH:C(CH_3).COOH\end{matrix}$, ab.

Das Natriumsalz, $C_9H_8O_5Na_2 + 6H_2O$, wurde dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Säureanhydrids mit Natronlauge in berechneten Mengen und Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Dasselbe bildet farblose Tafeln und enthält im lufttrocknen Zustand 6 Moleküle Krystallwasser, das es theilweise schon im Exsiccator verliert, indem die an sich durchsichtigen Krystalle blind werden. Bei 120° giebt es das gesammte Krystallwasser ab; das entwässerte Salz zieht an der Luft Wasser an und zerfliesst zu einer klebrigen Masse.

$C_9H_8O_5Na_2 + 6H_2O$. Ber. $6H_2O$ 30.86. Gef. $6H_2O$ 31.73, 31.34.
$C_9H_8O_5Na_2$. Ber. Na 19.01. Gef. Na 18.95, 18.95.

Das Kaliumsalz, $C_9H_8O_5K_2 + 2H_2O$, in gleicher Weise wie das Natriumsalz dargestellt, bildet farblose Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser, die es bei 130° abgiebt. Das Salz verwittert weniger leicht und ist luftbeständiger im wasserfreien Zustand, als das Natriumsalz.

$C_9H_8O_5K_2 + 2H_2O$. Ber. $2H_2O$ 11.61. Gef. $2H_2O$ 12.29, 12.47.
$C_9H_8O_5K_2$. Ber. K 28.47. Gef. K 28.45, 28.13.

Das Silbersalz, $C_9H_8O_5Ag_2$, wird durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes als weisser, käsiger Niederschlag gewonnen, ist sehr lichtempfindlich, löslich in Ammoniak.

$C_9H_8O_5Ag_2$. Ber. Ag 52.43. Gef. Ag 52.43.

Das Kupfersalz wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupferacetat als grüner Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung gefällt.

Der Aethylester der Acetondibrenztraubensäure, $C_9H_8O_5(C_2H_5)_2$, wird erhalten durch etwa einstündiges Erwärmen des Säureanhydrids mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorwasserstoffgas in absolutem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt der Aether als farbloses Oel.

Phenylhydrazid, $C_9H_8O_5(NH.NH.C_6H_5)_2$.

Lässt man eine wässrige Lösung (24 ccm) von 2 Mol. Phenylhydrazinchlorhydrat (4.8 g) und 1 Mol. des Kaliumsalzes (3 g) der Acetondibrenztraubensäure etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Tem-

peratur stehen, so scheidet sich das Phenylhydrazid als Oel aus. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in wohl ausgebildeten, sternförmig gruppirten, orangerothen Prismen vom Schmp. 206°.

Der Analyse zufolge ist der Körper nicht das Phenylhydrazon, sondern das Diphenylhydrazid der Acetondibrenztraubensäure,

$$CO\begin{cases}CH:C(CH_3).CO.NH.NH.C_6H_5\\CH:C(CH_3).CO.NH.NH.C_6H_5\end{cases}$$

Ber. C 66.66, H 5.82, N 14.81.
Gef. » 66.83, » 5.52, » 14.87.

Einwirkung des Hydroxylamins.

Mischt man 3 g des Kaliumsalzes der Acetondibrenztraubensäure (1 Mol.), gelöst in 24 ccm Wasser mit 4 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.), so beginnt, namentlich beim Erwärmen, in kurzer Zeit unter Entwickelung von Kohlensäure die Ausscheidung grosser, concentrisch gruppirter, farbloser Nadeln. Nach etwa 12-stündiger Einwirkung in der Kälte ist die Ausscheidung eine vollständige. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln unlöslich. Dagegen lösen sie sich in Alkalicarbonaten schon in der Kälte auf; aus dieser Lösung wird die Substanz durch Essigsäure wieder gefällt. Mineralsäuren lösen sie auf. Sie hat demnach gleichzeitig den Charakter einer Säure und einer Base. Bei 209° schmilzt sie unter Zersetzung.

Die Analysen führen zu der unerwarteten Formel $C_8H_{14}N_2O_4$.

$C_8H_{14}N_2O_4$. Ber. C 47.52, H 6.93, N 13.86.
Gef. » 47.25, 47.12, » 7.16, 7.12, » 13.81.

Die Bildung eines Körpers von der Formel $C_8H_{14}N_2O_4$ wird durch die empirische Gleichung $C_9H_8O_5K_2 + 2N_2H_3O.HCl = 2ClK + C_8H_{14}N_2O_4 + CO_2 + H_2O$ wiedergegeben. Diese Reaction wird am besten durch die Annahme erklärt, dass aus dem zunächst entstandenen Hydroxylaminsalz der Acetondibrenztraubensäure unter Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure und einem Molekül Wasser sowie unter Addition von Wasserstoff in Folge der reducirenden Wirkung des Hydroxylamins sich das Oxim einer *N*-Oxydimethylpiperidoncarbonsäure sich bildet:

$$CO\begin{cases}CH:C(CH_3).COOH + NH_2OH\\CH:C(CH_3).COOH + NH_2OH\end{cases}$$

$$= HO.N:C\begin{cases}CH_2.C(CH_3).COOH\\CH_2.CH(CH_3)\end{cases}N.OH + CO_2 + H_2O.$$

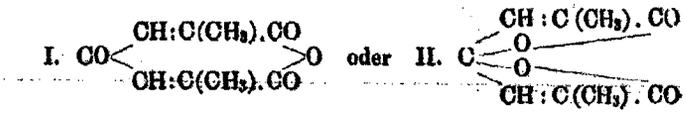
Einwirkung des Ammoniaks.

Wird das Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak 5 Stunden auf 150° im Rohr er-

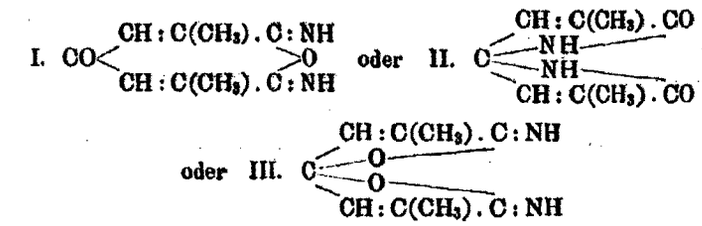
hitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten ein farbloser, in Nadeln krystallisirter Körper ab, der in den verschiedensten Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, bei vorsichtigem Erhitzen bei etwa 280° sublimirt, über 300° sich zersetzt. In Säuren ist er in der Wärme löslich, beim Erhitzen mit Alkalien spaltet er Ammoniak ab. Der Analyse zu Folge ist die Substanz ein Diimid von der Formel $C_9H_{10}N_2O_2$, gebildet nach der Gleichung: $C_9H_8O_4 + 2NH_3 = C_9H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$.

Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.
Gef. » 60.42, » 5.84, » 15.74.

Die Structur des Diimids kann, je nachdem man dem Säureanhydrid die Formel



giebt, durch die Formeln



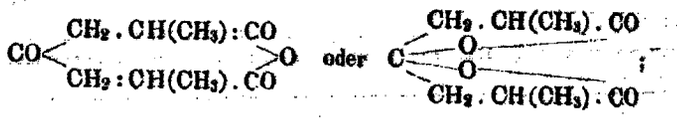
ausgedrückt werden. Von diesen Formeln hat die zweite die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Die Bildung eines Diimids spricht zugleich zu Gunsten der Dilactonformel (II) des Säureanhydrids, da die Formel I eher ein Monoimid, $CO<^{CH:C(CH_3)CO}_{CH:C(CH_3)CO}>NH$, erwarten liesse.

Hydroproduct (Acetondipropionsäureanhydrid).

Bei Einwirkung von Natriumamalgam nimmt das Säureanhydrid vier Wasserstoffatome auf. 2 g der Substanz in 100 ccm absoluten Alkohols unter Zusatz von 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit der 5-fachen Menge der berechneten Quantität dreiprocentigen Natriumamalgams ca. 20 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reductionsproduct wurde nach dem Verdampfen des Alkohols in Aether aufgenommen. Es bildet ein schweissartig riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.69, H 6.52.
Gef. » 59.00, » 7.23.

Sehr wahrscheinlich hat das Hydroproduct die Structur,



es ist das Anhydrid oder Doppellacton einer Acetondipropionsäure.

Tetrabromid.

Die Einwirkung des Broms auf das Säureanhydrid führt zu einem krystallinischen Additionsproduct von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4Br_4$.

2 g des Anhydrids wurden mit 5 g Brom und 24 g Chloroform im Rohr 5 Stunden auf 110° erhitzt, das Reactionsproduct durch wiederholtes Abdampfen unter Zusatz von Chloroform vom Brom befreit. Der syrupartige Rückstand erstarrt, mit etwas absolutem Alkohol angerieben, grösstentheils zu einem weissen Pulver, welches aus wenig absolutem Alkohol oder verdünntem Weingeist in eigenthümlich sichelförmig gekrümmten Krystallen sich abscheidet, die bei 178° schmelzen. Die Brombestimmung entspricht hinreichend genau der Formel

$C_9H_8O_4Br_4$. Ber. Br 64.00. Gef. Br 63.05.

Hrn. Dr. Uhlenhuth sage ich für thatkräftige Unterstützung bei Ausführung vorstehender Versuche verbindlichsten Dank.

---

134. O. Doebner: Ueber Glauconinsäuren, eine neue Gruppe von Chinolinfarbstoffen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 24. März.)

Mit dem Namen Glauconinsäuren (von γλαυκός, bläulich-glänzend) bezeichne ich eine Reihe von Farbstoffsäuren, welche durch Wechselwirkung von Anilin und *para*-Alkylderivaten des Anilins mit Brenztraubensäure und Formaldehyd sich bilden, deren Salze blauviolette Beizenfarbstoffe darstellen, die allerdings der Einwirkung des Lichtes und der Säuren gegenüber in ähnlicher Weise unbeständig sind, wie dies von anderen Chinolinfarbstoffen, insbesondere den Cyaninen und dem Chinolinroth bereits bekannt ist. Die aus Anilin entstehende Glauconinsäure ist ihrer Structur nach dem Pararosanilin $HO.C:(C_6H_4.NH_2)_3$ vergleichbar, in ähnlicher Weise wie das Chinolin-

roth dem Malachitgrün; sie ist ein Condensationsproduct der Carbinolgruppe HO.C: mit drei Molekülen der Dihydro-α-methylcinchoninsäure von der Formel $HO.C:\left(C_6H_3<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix}\right)_3$, beziehungsweise ein Anhydrid dieses Körpers. Die Bildung der Glauconinsäure wurde gelegentlich von Versuchen, die Cinchoninsäure aus Anilin, Brenztraubensäure und Formaldehyd synthetisch zu gewinnen, beobachtet. Nach Analogie der Bildung von α-Alkylcinchoninsäuren aus anderen Aldehyden, Anilin und Brenztraubensäure war bei Anwendung von Formaldehyd die Entstehung der Cinchoninsäure oder der Dihydrocinchoninsäure entsprechend der Gleichung:

$$CH_2O + CH_3.CO.COOH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH_2\\ C=CH\\ COOH\end{matrix} + 2H_2O$$

Dihydrocinchoninsäure

zu erwarten.

Indess der thatsächliche Verlauf der Reaction ist ein anderer. In der ersten Phase der Reaction ist es nur die Brenztraubensäure, welche mit dem Anilin reagirt unter Bildung der Dihydro-α-methylcinchoninsäure, im Sinne der Gleichung:

$$2CH_3.CO.COOH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix} + 2H_2O + CO_2$$

Dihydro-α-methylcinchoninsäure.

Drei Moleküle der genannten Säure condensiren sich im Entstehungsmoment in zweiter Phase sofort mit einem Molekül Formaldehyd, welcher wahrscheinlich als Orthoameisensäure, $CH(OH)_3$ — in Folge partieller Oxydation — reagirt, zu Hydroglauconinsäure:

$$CH(OH)_3 + 3\,C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix}$$

$$= CH:\left(C_6H_3<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix}\right)_3 + 3H_2O.$$

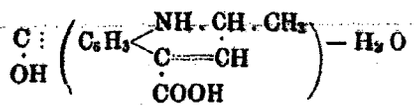
Merkwürdigerweise gelang es nicht, diese Anschauung durch die Synthese der Hydroglauconinsäure und Glauconinsäure aus α-Methylcinchoninsäure und Formaldehyd zu bestätigen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung ergiebt sich indess besonders aus der Thatsache, dass die Reaction am glattesten verläuft, wenn zunächst nur Anilin (1 Molekül) und Brenztraubensäure (2 Moleküle)

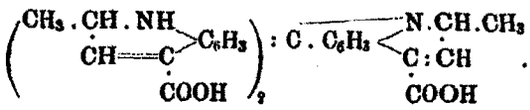
in alkoholischer Lösung im Wasserbad etwa 1/4 Stunde bis zum Nachlassen der lebhaften Entwickelung von Kohlensäure erwärmt werden und erst dann Formalin zugesetzt wird, welches alsbald die zweite Condensation einleitet, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Das Product der Reaction, welches durch Aether ausgefällt wird, die Hydroglauconinsäure, ist ein körnig krystallinisches, gelbes Pulver, welches durch kurzes Kochen mit 10-procentiger Alkalilauge unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in das blaue Alkalisalz der Glauconinsäure übergeführt wird.

Die freie Glauconinsäure wird aus dem Alkalisalz durch Mineralsäuren in dunkelblauen Nadeln abgeschieden.

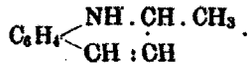
Die Zusammensetzung derselben, entsprechend der Formel $C_{34}H_{29}N_3O_6$, wird durch die Structurformel



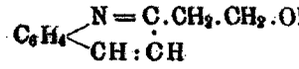
wiedergegeben. Die Abspaltung des Moleküls Wasser erfolgt höchst wahrscheinlich unter Bindung des Carbinol-Kohlenstoffatoms mit einem Stickstoffatom:



Sowohl die Hydroglauconinsäure als die Glauconinsäure liefern beim Erhitzen für sich oder mit Natronkalk Dihydrochinaldin,

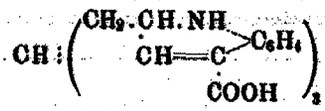


Die Bildung dieser Base lässt zunächst noch die Frage offen, ob in der Hydroglauconinsäure und Glauconinsäure das Carbinol-Kohlenstoffatom, entsprechend den angeführten Structurformeln, in die Phenylgruppe, oder in die Methylgruppe der Dihydro-α-methylcinchoninsäure eingreift. Die letztere Möglichkeit lässt sich nicht bestreiten, besonders wenn man die Reactionsfähigkeit der Methylgruppe des Chinaldins berücksichtigt, wie sie sich in der leichten Bildung des Benzylidenchinaldins, des Chinophtalons und des von Methner[1]) aus Chinaldin und Formaldehyd dargestellten Chinaldylalkins,



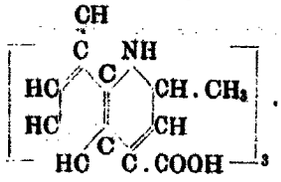
[1]) Methner, diese Berichte 27, 2989.

zu erkennen giebt. Indess gegen diese Auffassung, welche durch die Formel

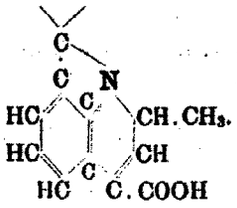


der Hydroglauconinsäure wiedergegeben wird, spricht die Beobachtung, dass die Bildung der Glauconinsäuren bei den Homologen des Anilins von der Stellung der substituirenden Alkylgruppen im Benzolkern des Anilins abhängig ist. Sie erfolgt nur bei denjenigen Basen, bei welchen beide *o*-Stellungen zu dem Stickstoffatom frei sind. *o*-Toluidin liefert die Farbstoffsäure nicht, wohl aber *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, *p*-Phenetidin, *m*-Toluidin; ebenso β-Naphtylamin, dagegen nicht α-Naphtylamin.

Diese Thatsache deutet mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Formaldehyd nicht in die Methylgruppe, sondern in die Phenylengruppe der Dihydro-α-methylcinchoninsäure eingreift, und zwar in die *o*-Stellung zum Stickstoff, sodass für die Hydroglauconinsäure die folgende aufgelöste Formel sich ergiebt:



Beim Uebergang der Hydroglauconinsäure, $C_{34}H_{31}N_3O_6$ in Glauconinsäure, $C_{34}H_{29}N_3O_6$, wird das am centralen Kohlenstoffatom befindliche und das Wasserstoffatom der einen Imidogruppe wahrscheinlich wegoxydirt, indem eine Bindung gemäss folgender Formel eintritt:



Experimenteller Theil.

1. Hydroglauconinsäure, $CH\left(C_6H_3\langle\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix}\right)_3$,

aus Anilin, Brenztraubensäure und Formaldehyd
(unter Mitwirkung von O. Kaltwasser bearbeitet).

Zur Darstellung der Hydroglauconinsäure hat sich nach vielfachen Versuchen folgende Methode am besten bewährt:

In einer auf dem Wasserbade befindlichen, geräumigen Schale werden 50 g Anilin, gelöst in 150 g absoluten Alkohols, unter Umrühren allmählich mit 100 g Brenztraubensäure versetzt. Unter Gelbfärbung und Erwärmung der Mischung erfolgt alsbald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure, welche nach etwa 15 Minuten nachlässt; hierauf werden 50 g der käuflichen 40-procentigen Formaldehyd-Lösung (Formalin) [1]) allmählich zugesetzt. Es tritt jetzt braungelbe Färbung und nochmalige Entwickelung von Kohlensäure ein. Unter Ersatz des verdunsteten Alkohols setzt man die Wärmezufuhr noch 1 Stunde fort, dann lässt man die Mischung etwa 6 Stunden erkalten. Der dunkelbraune syrupöse Rückstand wird mit wenig Alkohol angerührt, dann unter Umrühren mit einer grossen Menge Aceton versetzt, wobei sich die Hydroglauconinsäure in gelben Klumpen ausscheidet. Dieselben werden noch mit einem Ueberschuss von Aether übergossen, mit dem Pistill zu einem Pulver zerkleinert, sodann filtrirt, mit Aether mehrfach ausgewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute beläuft sich auf etwa 90 g.

Die in dieser Weise gewonnene Hydroglauconinsäure bildet ein feinkörniges, schwach krystallinisches Pulver, wenig löslich in Wasser, Aceton, Aether, löslich in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol. Aus Methylalkohol lässt sich die Substanz umkrystallisiren, in deutlich ausgebildeten Krystallen lässt sie sich indess nicht gewinnen. In verdünnten Aetzalkalien ist sie etwas in der Kälte löslich, beim Erwärmen mit Alkalien geht sie sofort in das blaue Alkalisalz der Glauconinsäure über. In concentrirter Salzsäure, sowie in Eisessig ist sie löslich, wird indess aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt. Bei etwa 192° schmilzt die Hydroglauconinsäure unter Zersetzung.

$C_{34}H_{31}N_3O_6$. Ber. C 70.71, H 5.37, N 7.27.
Gef. » 70.25, » 5.88, » 7.60.

Lässt man auf 1 Mol. Anilin statt 2 Mol. Brenztraubensäure nur 1 Molekül nebst Formaldehyd einwirken, dann bildet sich nicht die beschriebene Hydroglauconinsäure, sondern ein schwer in Alkohol lösliches Anilid derselben.

Trockne Destillation der Hydroglauconinsäure.

Dihydrochinaldin, $C_6H_4 \begin{cases} NH.CH.CH_3 \\ CH:CH \end{cases}$.

Durch trockne Destillation für sich wird die Hydroglauconinsäure grossentheils in Dihydrochinaldin und Kohlensäure gespalten. Im

[1]) Statt der wässrigen Formalinlösung lässt sich auch der wasserlösliche amorphe »Paraformaldehyd« verwenden, nicht dagegen das wasserunlösliche »Trioxymethylen«.

Destillirkolben bleibt etwas Kohle zurück. Das überdestillirte braungelbe Oel wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Kalihydrat getrocknet, sodann fractionirt. Die Base siedet bei 245—247°, liefert ein bei etwa 187° schmelzendes Pikrat und ein in röthlichen Nadeln ausfallendes Platinsalz. Die Analyse des Platinsalzes ergab:

$(C_{10}H_{11}N, HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 27.80. Gef. Pt 27.22.

Es sei hierbei bemerkt, dass das Dihydrochinaldin, über welches bisher keine Mittheilungen vorliegen, am besten durch Erhitzen des Chinaldinchlorhydrats mit Zinkstaub gewonnen werden kann. Das Dihydrochinaldin unterscheidet sich vom Chinaldin wie vom Tetrahydrochinaldin sowohl im Geruch wie in den Eigenschaften des Platinsalzes. Dasselbe bildet sich übrigens neben Alkylhydrochinaldinbasen auch, wenn die Jodalkylate des Chinaldins mit Zinkstaub destillirt werden.

Glauconinsäure, $C_{34}H_{29}N_3O_6$.

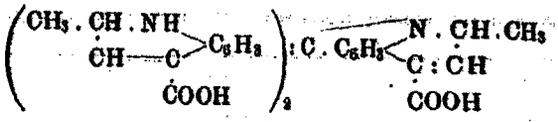
Die Oxydation der Hydroglauconinsäure, $C_{34}H_{31}N_3O_6$, zu Glauconinsäure, $C_{34}H_{29}N_3O_6$, kann entweder durch Erhitzen mit Alkalien allein, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft, oder in Gegenwart von Bromwasser oder auch von Formaldehyd bewirkt werden, welcher letztere in diesem Falle oxydirend wirkt. Am besten eignen sich folgende Versuchsbedingungen:

10 g Hydroglauconinsäure werden mit 10 ccm Alkohol in einer Schale erhitzt, dann 100 ccm 10-procentiger Natronlauge hinzugefügt und bis zum beginnenden Kochen erhitzt, hierauf 15 g Formalin-Lösung (40-procentig) zugesetzt und wieder eine Minute gekocht, sodann die dunkelblaue Mischung mit überschüssigem Alkohol versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen. Das Natriumsalz der Glauconinsäure scheidet sich dann in blauen, metallglänzenden Nadeln ab, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Ausbeute an Natriumsalz aus 10 g Hydroglauconinsäure belief sich auf etwa 5 g. Aus dem Alkalisalz der Glauconinsäure wird letztere durch Auflösen desselben in concentrirter Salzsäure und Eintragen dieser Lösung in Wasser in dunkelblauen gekrümmten Nadeln abgeschieden. Die Glauconinsäure ist sowohl in Wasser wie in Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die blaue Farbe geht bei Zusatz von Zinkstaub zunächst in rosa über, dann tritt Entfärbung ein. Durch trockne Destillation liefert die Glauconinsäure wie die Hydroglauconinsäure Dihydrochinaldin.

Die Analysen der Glauconinsäure entsprechen der Formel $C_{34}H_{29}N_3O_6$.

$C_{34}H_{29}N_3O_6$.	Ber. C 70.96,	H 5.04,	N 7.30.
	Gef. » 70.69, 70.61,	» 5.31, 5.33,	» 6.94, 6.89.

Die Structur der Glauconinsäure ist, wie oben bereits dargelegt wurde, sehr wahrscheinlich entsprechend der Formel



anzunehmen. Demnach ist sie eine dreibasische Amidosäure.

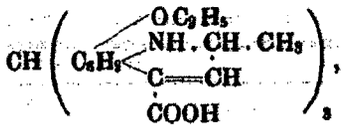
Das Natriumsalz, $C_{34}H_{38}N_3O_6Na$, bildet metallglänzende, blaue Nadeln, in heissem Wasser mit blauvioletter Farbe löslich, in kaltem schwer löslich. Die blauviolette Färbung der wässrigen Lösung geht bei Zusatz von Alkohol in reines Blau über. Die Analysen entsprechen annähernd der oben angegebenen Formel, der zu Folge ein saures Salz vorliegt. Indess ist der Natriumgehalt kein ganz constanter. Schon die Kohlensäure der Luft wirkt allmählich zerlegend auf das Salz ein unter Bildung von Natriumcarbonat und Glauconinsäure.

Das Kaliumsalz verhält sich ähnlich dem Natriumsalz. Aus der Lösung der Alkalisalze werden das Baryumsalz, Calciumsalz und Aluminiumsalz durch Umsetzung als blaue Niederschläge von nicht constanter Zusammensetzung gefällt.

Wegen der Unbeständigkeit gegen Säuren und Seifen und der grossen Empfindlichkeit gegen die Einwirkung des Lichtes haben die Salze der Glauconinsäuren als Farbstoffe keinen Werth. Indess sind sie ausgesprochene Beizenfarbstoffe. Etwas kräftigere Färbungen, als die Glauconinsäure aus Anilin liefern die entsprechenden Farbstoffsäuren aus *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin und β-Naphtylamin. So färbt der Farbstoff aus *p*-Toluidin nach gütiger Mittheilung der Farbwerke in Höchst tannirte Baumwolle hellblau, ungebeizte Baumwolle mit Natriumacetat oder Glaubersalz röthlich-blau, aber nicht seifenecht; bei Anwendung von Cer-Beize ist das Blau beständiger. Wolle wird neutral hellblau gefärbt, mit Alaunbeize violet, mit Chromweinsteinbeize blaugrün. Indess schon durch Ammoniak werden diese Färbungen in Violetroth übergeführt.

Die Einwirkung der Brenztraubensäure nebst Formaldehyd auf *p*-Toluidin geht noch glatter von statten, als auf Anilin. Insbesondere ist die Hydro-*p*-methylglauconinsäure ein gut krystallisirender Körper, ebenso wie die entsprechende *p*-Methylglauconinsäure. Die von Hrn. Bischkopf unternommene Untersuchung dieser Verbindungen ist noch im Gange. Weit geringer ist die Ausbeute an den Glauconinsäuren aus *p*-Phenetidin und β-Naphtylamin, besonders ist hier der Uebergang der Hydrosäure in die Farbstoffsäure weit weniger glatt.

2. Hydro-*p*-Aethoxylglauconinsäure,



aus *p*-Phenetidin, Brenztraubensäure und Formaldehyd.

p-Phenetidin, Brenztraubensäure und Formaldehyd reagiren im Wesentlichen wie Anilin unter denselben Bedingungen. Die entstehende Hydro-*p*-äthoxylglauconinsäure wurde im krystallinischen, analysenreinen Zustande nicht erhalten. Ihre Umwandlung in die *p*-Aethoxylglauconinsäure beim Erhitzen mit Alkalien liefert eine ziemlich geringe Ausbeute. Die Salze der letzteren sind gut krystallisirt und färben mit blaugrüner Nuance.

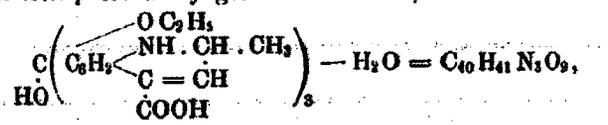
Zur Darstellung der Hydrosäure wurden 28 g *p*-Phenetidin, gelöst in 60 ccm Alkohol, mit 40 g Brenztraubensäure 15 Minuten im Wasserbad erhitzt, hierauf nach Zusatz von 30 g Formalin noch $1^1/_2$ Stunden weiter erhitzt, das Product nach dem Erkalten in Aceton gelöst, die Lösung in überschüssigen Aether gegossen, der flockige gelbe Niederschlag filtrirt, mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an der Hydrosäure betrug 40 g. Die Substanz bildet ein gelbes, körniges Pulver, welches bei etwa 190° unter Zersetzung schmilzt, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aceton löslich ist.

Zur Umwandlung in die *p*-Aethoxylglauconinsäure wird die Hydrosäure (10 g) in Alkohol (50 ccm) gelöst, mit (50 g) 10-procentiger Natronlauge und (25 g) Formalin einige Minuten aufgekocht und dann der Erkaltung überlassen. In der Flüssigkeit scheidet sich das Natriumsalz der *p*-Aethoxylglauconinsäure in cantharidenglänzenden Blättchen aus, welche mit Wasser ausgewaschen werden.

Das Natriumsalz, $C_{40}H_{40}N_3O_9Na$, krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Blättchen. Die Lösung ist kornblumenblau mit röthlicher Fluorescenz. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich.

$C_{40}H_{40}N_3O_9Na$. Ber. C 65.57, H 5.46, N 5.74, Na 3.12.
Gef. » 64.83, » 5.78, » 5.96, » 3.36.

Die freie *p*-Aethoxylglauconinsäure,



wird aus dem Natriumsalz durch Eingiessen des in concentrirter Salzsäure gelösten Salzes in viel Wasser in dunkelblauen Nadeln abgeschieden. Dieselben sind in Alkohol unlöslich, in Eisessig löslich.

$C_{40}H_{41}N_3O_9$. Ber. C 67.60, H 5.77, N 5.92.
Gef. » 67.65, » 6.08, » 6.12.

3. Hydro-β-Naphtoglauconinsäure,

$$CH\left(C_{10}H_5\begin{matrix}NH.CHCH_3\\ C=CH\\ COOH\end{matrix}\right)_2,$$

aus β-Naphtylamin, Brenztraubensäure und Formaldehyd,

entsteht in guter Ausbeute, wenn β-Naphtylamin (34 g), gelöst in absolutem Alkohol (100 ccm) mit Brenztraubensäure (44 g), 15 Minuten im Wasserbad erhitzt, dann nach Zusatz von Formalin (30 g) die Erwärmung noch 2 Stunden fortgesetzt wird. Das braune Product wird mit überschüssigem Aceton übergossen, in welchem die Hydrosäure unlöslich ist, die Ausscheidung derselben durch Zerkleinern mit dem Pistill befördert. Die krystallinische, röthlich gefärbte Säure wird abfiltrirt, mit Aceton und Aether ausgewaschen. Die Ausbeute an der rohen Säure betrug 70 g. Die Säure krystallisirt aus heissem Methylalkohol in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen, welche bei 110° 5 Mol. Krystallwasser verlieren und bei 231° unter Zerlegung, wesentlich in Kohlensäure und Dihydro-β-naphtochinaldin schmelzen. In Aether, Aceton und Wasser ist die Säure unlöslich, in heissem Aethyl- und Methyl-Alkohol sowie in verdünnten Alkalien löslich.

$C_{46}H_{37}N_3O_6 + 5H_2O$. Ber. $5H_2O$ 11.01.
Gef. » 10.77, 10.55.

$C_{46}H_{37}N_3O_6$. Ber. C 75.93, H 5.09, N 5.77.
Gef. » 76.00, » 5.59, » 5.89, 5.91.

Dihydro-β-naphtochinaldin, $C_{10}H_6\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ CH:CH\end{matrix}$,

durch trockne Destillation der Hydro-β-naphtoglauconinsäure gewonnen, wurde durch Trocknen seiner ätherischen Lösung mit Kalihydrat und nochmalige Destillation als ein dickflüssiges, gelbes, über 300° siedendes Oel erhalten. Es liefert ein schwer lösliches Pikrat und Platinsalz.

$C_{14}H_{12}N$. Ber. C 86.16, H 6.67.
Gef. » 85.94, » 6.48.

Die Ueberführung der Hydro-β-naphtoglauconinsäure in die zugehörige Farbstoffsäure geht nur unvollständig, mit geringer Ausbeute vor sich.

Es findet zum grossen Theile eine Spaltung der Hydrosäure oder auch eines Theils der Farbstoffsäure durch das Alkali in anderem Sinne statt. Darauf deutet die Thatsache hin, dass bei der Darstellung des Farbstoffs durch Kochen der Hydro-β-naphtoglauconin-

säure mit Natronlauge neben dem Natriumsalz der Farbstoffsäure, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit sich abscheidet, eine alkalische Mutterlauge erhalten wird, aus welcher durch Ansäuern ein farbloses, offenbar nicht homogenes Product in grosser Menge gefällt wird, welches nicht durch Kochen mit Alkalien in den Farbstoff übergeführt wird, also auch nicht unveränderte Hydro-β-naphtoglauconinsäure sein kann. Diese Substanz, welche aus heisser alkoholischer Lösung sich in undeutlich krystallinischer Form ausscheidet, liefert, wenn sie trocken destillirt wird, Dihydro-β-naphtochinaldin. Sie enthält daher offenbar den Rest der Dihydro-β-naphtomethylcinchoninsäure. Vielleicht findet eine theilweise Zersetzung der Dihydro-β-naphtoglauconinsäure durch die Einwirkung des Alkalis im Sinne folgender Gleichung statt:

$$CH\left(C_{10}H_5<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C\quad CH\\ COOH\end{matrix}\right)_3 + O = C_{10}H_6<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C\quad CH\\ COOH\end{matrix}$$

Hydro-β-naphtoglauconinsäure — Hydro-β-naphtocinchoninsäure

$$+ CO\left(C_{10}H_5<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C\quad CH\\ COOH\end{matrix}\right)_2$$

Carbonyldihydro-β-naphtochinonsäure.

In ähnlicher Weise zerlegt sich bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure das *p*-Rosanilin in Anilin und *p*-Diamidobenzophenon.

β-Naphtoglauconinsäure, $C\begin{matrix}\\ OH\end{matrix}\left(C_{10}H_5<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ C\quad CH\\ COOH\end{matrix}\right)_3 - H_2O.$

Zur Darstellung der Farbstoffsäure wurden 10 g der Hydrosäure in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 10 g Natronhydrat, gelöst in 100 ccm Wasser, in einer Schale einige Minuten aufgekocht, dann 50 g Formalin zugesetzt und nochmals aufgekocht, das Product mehrere Stunden stehen gelassen. Das Natriumsalz der β-Naphtoglauconinsäure scheidet sich in kupferglänzenden, braunen, feinen Nadeln ab, welche durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Natron befreit werden. Die Ausbeute beträgt nur etwa 1.5 g.

Das Natriumsalz, $C_{46}H_{34}N_3O_6Na + 8H_2O$, enthält, im Exsiccator getrocknet, 8 Mol. Krystallwasser, die es bei 110° verliert. Es löst sich in heissem Wasser mit rein blauer Farbe.

$8H_2O$. Ber. 16.16. Gef. 16.86.

Analyse des wasserfreien Salzes. $C_{46}H_{34}N_3O_6Na$. Ber. Na 3.07.
Gef. » 3.42, 3.28.

Das Kaliumsalz, $C_{16}H_{34}N_3O_6K + 8H_2O$, verliert bei 110° ebenfalls 8 Mol. Krystallwasser, bildet wie das Natriumsalz kupferfarbige Nadeln, in heissem Wasser blau löslich.

$8H_2O$. Ber. 15.87. Gef. 14.99.

$C_{16}H_{34}N_3O_6K$. Ber. K 5.11. Gef. K 5.56.

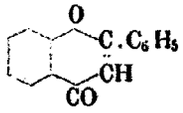
Die β-Naphtoglauconinsäure scheidet sich in blauen, gekrümmten Nadeln aus, wenn das Alkalisalz derselben in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung sodann in Wasser gegossen wird. Die Säure ist in Wasser sowohl wie in Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig mit blauer Farbe löslich. Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die Formel $C_{16}H_{35}N_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ am besten stimmen.

$C_{16}H_{35}N_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.	Ber. C 75.20,	H 4.90,	N 5.72.
	Gef. » 75.30, 74.66,	» 5.22, 5.36,	» 5.20.

Auch bei vorstehender Untersuchung bin ich mit grossem Geschick von Hrn. Dr. Uhlenhuth unterstützt worden, welchem ich zu bestem Danke verpflichtet bin.

135. T. Emilewicz und St. v. Kostanecki: Synthese des 3-Oxyflavons.

(Eingegangen am 6. April.)

Das Flavon,  , die Muttersubstanz des Chrysins und anderer gelber Pflanzenfarbstoffe[1]) enthält dasselbe Kohlenstoffskelett, wie das Benzalacetophenon, $C_6H_5 . CH : CH . CO . C_6H_5$. Es war daher von Interesse, orthohydroxylirte Derivate des letzteren darzustellen und näher zu studiren, da dieselben zu einer Synthese des Flavons oder seiner Derivate führen konnten.

Wir haben aus Salicylaldehyd und Acetophenon das 2-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4{<}^{OH}_{CH:CH.CO.C_6H_5}$, dargestellt[2]) und uns bemüht, den in dieser Verbindung enthaltenen Zimmtsäurerest durch das Dibromid in den Rest der Benzoylessigsäure umzuwandeln[3]), in der Hoffnung, dass das entstandene 2-Oxybenzoylacetophenon,

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CO.CH_2.CO.C_6H_5},$$

[1]) Kostanecki, diese Berichte 26, 2901; Kostanecki und Tambor, ebenda 28, 2302.

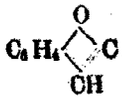
[2]) Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233.

[3]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237.

urch Wasseraustritt in das Flavon übergehen würde. Der Versuch zeigte aber, dass das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\,.\,CO\,CH_3\\CHBr\,.\,CHBr\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix},$$

in Berührung mit alkoholischem Kali das α-Cumarylphenylketon,



$$C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}\rangle C\,.\,CO\,.\,C_6H_5\,,$$

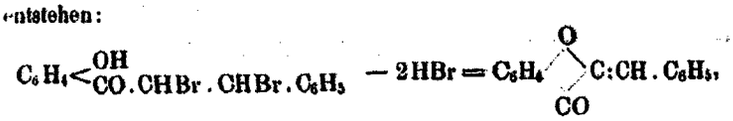
lieferte, indem es ähnlich wie manche andere o-hydroxylirte Verbindungen, welche am zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Halogen enthalten, leicht in eine Verbindung mit fünfgliedrigem sauerstoffhaltigem Ring überging.

Dieses unserem Wunsche nicht entsprechende Ergebniss regte aber eine Frage an, die Kesselkaul und der Eine von uns[1]) auch an dieser Stelle bereits discutirt haben: Wie wird sich das isomere, im Ketonreste hydroxylirte o-Oxybenzalacetophenon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5\end{matrix},$$

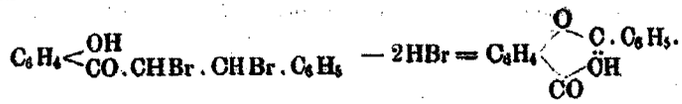
bei der analogen Reaction verhalten? Wird bei dem Acetyl-o-Oxybenzalacetophenondibromid, $C_6H_4<\begin{matrix}O\,.\,CO\,CH_3\\CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_5\end{matrix}$, ebenfalls das am zweiten oder das am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette stehende Halogenatom unter Bildung des sauerstoffhaltigen Ringes austreten?

Im ersteren Fall würde ein Oxindogenid, das Benzalcumaranon, entstehen:

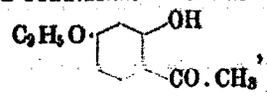


$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_5\end{matrix} - 2HBr = C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\rangle C:CH\,.\,C_6H_5,$$

im zweiten Falle aber das Flavon zu erwarten sein:



$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_5\end{matrix} - 2HBr = C_6H_4\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\rangle\begin{matrix}C\,.\,C_6H_5\,.\\OH\end{matrix}$$

Da das oben genannte o-Oxybenzalacetophenon selbst schwer zugänglich erschien[2]), wurde zunächst versucht, ein Aethoxyderivat desselben durch Condensation von Benzaldehyd mit Resacetophenonmonoäthyläther,  , darzustellen, eine Reaction, die früher nicht realisirt werden konnte, jetzt jedoch — auf Grund der inzwischen gesammelten Erfahrungen — sich als durchführbar erwies.

[1]) Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 20, 1886.

[2]) Vgl. aber die folgende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

Die hierbei gefundene Methode ist zahlreicher Erweiterung fähig; wir haben aus mehreren Oxyketonen und Aldehyden ungesättigte Oxyketone erhalten und werden hierüber demnächst berichten.

Benzal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O(4).C_6H_3<^{(2)OH}_{(1)CO.CH:CH.C_6H_5}.$$

10 g Resacetophenonmonoäthyläther und 5.9 g Benzaldehyd werden in 100 g Alkohol gelöst und die warme Lösung alsdann mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Man lässt die rothgelbe Lösung einige Zeit an einem warmen Orte stehen, bis sie zu einem intensiv gelben Brei erstarrt ist, der aus dem Natriumsalze des Benzal-Resacetophenonmonoäthyläthers besteht. Dasselbe wird schon durch Zusatz von Wasser theilweise in den freien Benzal-Resacetophenonmonoäthyläther übergeführt. Behufs vollständiger Zersetzung wird der abfiltrirte Niederschlag auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure übergossen, alsdann auf porösem Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelb gefärbte Nadeln, die bei 104° schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 76.09, » 5.77.

Der Benzal-Resacetophenonmonoäthyläther ist in wässrigen Alkalien unlöslich, von kochender Natronlauge wird er angegriffen, indem deutlicher Benzaldehydgeruch auftritt. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth und die Lösung gelb.

Acetyl-Benzal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3<^{(2)O.COCH_3}_{(1)CO.CH:CH.C_6H_5}.$$

Krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 74—75° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. 73.55, H 5.80.
Gef. 73.67, » 5.89.

Acetyl-Benzal-Resacetophenonmonoäthylätherdibromid,

$$C_2H_5O.C_6H_3<^{(2)O.COCH_3}_{(1)CO.CHBr.CHBr..C_6H_5}.$$

Die obige Acetylverbindung nimmt in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht 2 Atome Brom auf. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119° krystallisirt.

$C_{19}H_{18}Br_2O_4$. Ber. C 48.56, H 3.83, Br 33.97.
Gef. » 48.70, » 4.09, » 33.81.

Löst man nun das Acetyl-Benzal-Resacetophenonmonoäthylätherdibromid in Alkohol auf und setzt Kalilauge hinzu, so färbt sich die Lösung vorübergehend rothgelb, dann schwach gelb, und auf Wasser-

zusatz fällt ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Benzol weisse Nadeln bildet, die bromfrei sind und die Zusammensetzung

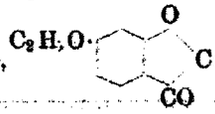
$$C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$$

besitzen (s. u.)

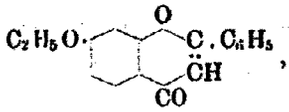
Der Körper ist also aus dem Acetyl-Benzal-Resacetophenonmonoäthylätherdibromid nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_2H_5O.C_6H_3<\begin{matrix}O.COCH_3\\CO.CHBr.CHBr.C_6H_5\end{matrix}+3KOH=C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$$
$$+2KBr+CH_3.COOK+2H_2O,$$

und konnte seiner Entstehung nach entweder ein Oxindogenid — das

3-Aethoxybenzalcumaranon, 

— oder das

3-Aethoxyflavon, 

, sein.

Auf die Unterschiede, welche die Oxyflavone gegenüber den Oxybenzalcumaranonen zeigen, haben vor 2 Jahren Kesselkaul und Kostanecki aufmerksam gemacht. Seitdem hat Friedländer eine Reihe von Oxybenzalcumaranonen, sowie das Benzalcumaranon selbst dargestellt, jedoch alle diese Verbindungen als Flavone formulirt. Wenn man die Beschreibungen von Friedländer's angeblichen Flavonen verfolgt, so ersieht man, dass diese Verbindungen durchaus ähnliche Abweichungen von den Oxyxanthonen und Oxyflavonen zeigen, wie sie von Kesselkaul und Kostanecki bei der Untersuchung des 3,4-Dioxybenzalcumaranons festgestellt worden sind.

Die von uns erhaltene Verbindung von der Formel $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$ zeigt nun keine Aehnlichkeit mit dem von Brüll und Friedländer[1]) dargestellten, als 3-Methoxyflavon beschriebenen, 3-Methoxybenzalcumaranon. Das 3-Methoxybenzalcumaranon soll sich nämlich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen (wie sich die Kryställchen beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben, ist leider nicht angegeben), während bei unserer Verbindung nur die Kryställchen mit concentrirter Schwefelsäure gelb werden und die Lösung schwach gelb gefärbt erscheint und eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt, die so stark auftritt, dass, wenn Brüll und Friedländer den entsprechenden Methyläther in Händen gehabt hätten, sie unmöglich diese Erscheinung hätten übersehen können. Hiernach war es schon sehr wahrscheinlich, dass der Körper $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$ als

[1]) Diese Berichte 30, 301.

das 3-Aethoxyflavon anzusehen ist, um so mehr als er, ganz im Sinne der von Kesselkaul und Kostanecki ausgesprochenen Erwartung, eine Analogie mit dem von Dreher und Kostanecki[1]) beschriebenen 3-Methoxyxanthon zeigt, das gleichfalls von concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz aufgenommen wird. Wir zogen es aber vor, mit der Veröffentlichung dieser Synthese zu warten, bis wir die Spaltungen des Körpers studirt hätten, was wegen der Beschaffung des Materials und der Ausarbeitung der Darstellungsmethoden längere Zeit in Anspruch nahm, als wir anfangs glaubten.

Verhalten des 3-Aethoxyflavons bei der Kalischmelze.

Wir haben die Kalischmelze unter genau denselben Bedingungen ausgeführt, wie sie Piccard[2]) für die Spaltung des Chrysins gewählt hatte.

4 g Aethoxyflavon, 16 g Kaliumhydrat und 120 g Wasser wurden langsam in einem Kolben mit vorgelegtem Liebig'schem Kühler eingekocht. Erst nachdem die Kalilauge eine genügende Concentration erlangt hatte, destillirte ein Oel, das sich in allen seinen Eigenschaften und durch Ueberführung in das 2-Oxybenzalacetophenon (durch Paarung mit Salicylaldehyd) als Acetophenon erwies. In den mit Schwefelsäure angesäuerten Rückstand wurde nun Wasserdampf eingeleitet. Es ging eine sehr kleine Menge von Resacetophenonmonoäthyläther über. Die angesäuerte Lösung wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Masse in wenig Natronlauge gelöst. Nach dem Uebersättigen dieser Lösung mit Kohlensäure wurden ihr die phenolartigen Spaltungsproducte durch Aether entzogen. Nach dem Verdampfen des letzteren wurde der Rückstand in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte Resacetophenon aus, während in der Mutterlauge Resorcin zurückblieb, das sich durch Ausschütteln mit Aether gewinnen liess.

Die Natriumbicarbonatlösung enthielt nur noch Benzoësäure.

Berücksichtigt man, dass das Resacetophenon offenbar durch Verseifung des bei der Spaltung zuerst gebildeten Resacetophenonmonoäthyläthers und das Resorcin aus Resorcinmonoäthyläther entstanden ist, so sind wir durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf das 3-Aethoxyflavon zu ganz analogen Spaltungsproducten wie beim Chrysin gelangt. Ein Unterschied ist nur insofern zu bemerken, als wir das Resacetophenon erhielten, Piccard hingegen die weiteren Spaltungsproducte des Acetophloroglucins — Phloroglucin und Essig-

[1]) Diese Berichte 26, 77.

[2]) »Ueber das Chrysin und seine Derivate«, Festschrift zur Einweihung des Bernoullianums, Basel 1874.

säure — isolirt hat. Dies ist jedoch nicht auffallend im Hinblick auf die Erfahrung, dass das Resacetophenon in der Kalischmelze ziemlich beständig ist [1]).

Es lassen sich jetzt für das 3-Aethoxyflavon ganz analoge Spaltungsgleichungen wie für das Chrysin [2]) aufstellen. Das 3-Aethoxyflavon ist einerseits in Resacetophenonmonoäthyläther und Benzoësäure, andererseits in Resorcinmonoäthyläther, Kohlensäure und Acetophenon zerfallen:

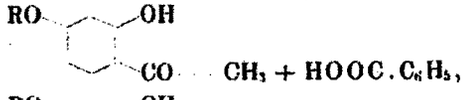
$$C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2 + 2H_2O = C_2H_5O.C_6H_3\begin{cases}OH\\CO.CH_3\end{cases} + C_6H_5.COOH.$$

$$C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2 + 2H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.OH + CO_2 + CH_3.CO.C_6H_5.$$

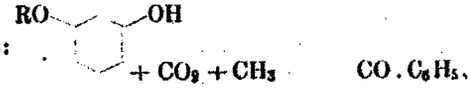
Auf Grund dieser Spaltungsgleichungen — und nicht etwa allein (s. Friedländer und Rüdt, diese Berichte 29, 878 und Friedländer und Löwy, ebenda 29, 2430) auf Grund der Thatsache, dass das Acetophenon bei der Kalischmelze beobachtet worden ist — lässt sich aber die Constitution des von uns erhaltenen Körpers von der Formel $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$ ganz unabhängig von seiner Entstehungsweise ableiten (vergl. Kostanecki, Ueber das Chrysin, diese Berichte 26, 2901).

Der Körper liefert nämlich bei der Kalispaltung

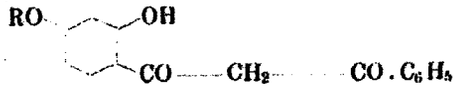
einerseits:



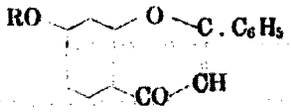
andererseits:



was dafür spricht, dass in der Kalischmelze die Verbindung



vorhanden war, die den Benzoylessigsäurerest enthielt, und je nachdem sie eine Säurespaltung oder eine Ketonspaltung erfuhr, die isolirten Producte glatt geliefert hat. Durch Wegnahme von einem Molekül Wasser aus dieser intermediären Verbindung gelangt man in ganz ungezwungener Weise zu der Formel



für den Körper $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$, die den γ-Pyronring enthält und die leichte Aufschliessbarkeit desselben sehr wohl erklärt.

[1]) v. Pechmann und Duisberg, diese Berichte 16, 2119.

[2]) Piccard, Diese Berichte 7, 888; Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.

Verhalten des 3-Aethoxyflavons beim Kochen mit Natriumalkoholat.

Aehnlich dem Phenacylidenflavon [1]) erleidet das 3-Aethoxyflavon eine sehr leichte und ungemein glatte Spaltung beim Kochen mit Natriumalkoholat.

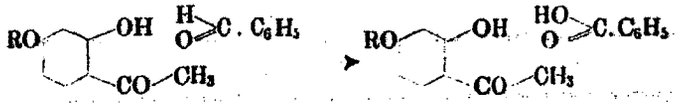
2 g Aethoxyflavon werden mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 4 g Natrium am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend dunkel, dann hellgrün und scheidet beim Eintragen einer Probe in Wasser kein unverändertes 3-Aethoxyflavon ab, sondern löst sich zu einer hellgrün fluorescirenden Flüssigkeit. Durch Einleiten von Wasserdampf wird nun der Alkohol vertrieben, dann die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf kurze Zeit eingeleitet. Es geht hierbei ein farbloses Oel über, das bald zu weissen Kryställchen erstarrt, die in Natriumcarbonatlösung unlöslich sind und sich durch ihren Schmelzpunkt als Resacetophenonmonoäthyläther erweisen. Behufs sicherer Identificirung haben wir noch den so erhaltenen Resacetophenonmonoäthyläther mit Piperonal gepaart und den weiter unten beschriebenen Piperonal-Resacetophenonmonoäthyläther mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die nach dem Abtreiben des Resacetophenonmonoäthyläthers zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, der beim Abdampfen nur Benzoësäure hinterliess.

Der Körper von der Formel $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$ ist durch Kochen mit Natriumalkoholat quantitativ nach folgender Gleichung gespalten worden:

$$C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2 + 2H_2O = C_2H_5O\,.\,C_6H_3\begin{cases}OH\\CO\,.\,CH_3\end{cases} + HOOC\,.\,C_6H_5,$$

woraus man, unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise, seine Constitution ableiten kann.

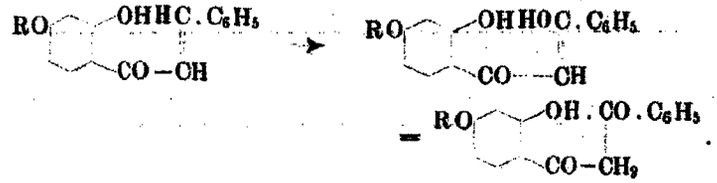
Wir sind nämlich vom Benzaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther ausgegangen und haben Benzoësäure und Resacetophenonmonoäthyläther zurückerhalten.



Da wir bei der Synthese den Benzalresacetophenonmonoäthyläther benutzt haben, so wissen wir, dass der Benzaldehyd-, und somit

[1]) Siehe die folgende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

der Benzoësäure-Rest, mit der Seitenkette des Resacetophenonmonoäthyläthers in folgender Weise verknüpft ist:



Bei dem Zerfall des Körpers von der Formel $C_{15}H_9(OC_2H_5)O_2$ ist die Verbindung $C_2H_5O.C_6H_3<^{OH}_{CO.CH_2.CO.C_6H_5}$ entstanden, die den Benzoylessigsäurerest enthielt und bei der Säurespaltung glatt Resacetophenonmonoäthyläther und Benzoësäure geliefert hat. Diese intermediäre Verbindung führt aber (wenn man nicht zu der durch nichts begründeten Annahme einer Reihe von nacheinander verlaufenden Processen greifen will) zu der Formel des 3-Aethoxyflavons, welche sowohl das Verhalten des Körpers beim Kochen mit Natriumalkoholat, als auch die beobachtete Analogie mit dem 3-Methoxyxanthon auf's Beste erklärt.

Das 3-Aethoxyflavon, $C_{15}H_9O_2(OC_2H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol — ein vorzügliches Reinigungsmittel für diese Verbindung — in weissen Nadeln, die bei 138—139° schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, die Lösung ist schwach gelb und zeigt blaue Fluorescenz. Nimmt man soviel Schwefelsäure, dass die Lösung im durchfallenden Lichte ganz farblos erscheint, so kommt die blaue Fluorescenz besonders schön zum Vorschein.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.65, » 5.35.

3-Oxyflavon, $C_{15}H_9O_2(OH)$. Durch mehrstündiges Kochen der fein pulverisirten Substanz mit Jodwasserstoffsäure (1.7) lässt sich das 3-Aethoxyflavon entäthyliren. Das entstandene 3-Oxyflavon wird durch kalte, verdünnte Natronlauge von dem unangegriffenen 3-Aethoxyflavon getrennt. Es ist in reinem Zustande wie das 3-Oxyxanthon[1]) weiss und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 240° schmelzen. Sehr schöne, centimeterlange, glänzende Nadeln erhält man, wenn man eine Lösung des Präparates in viel stark verdünntem Alkohol langsam erkalten lässt. In verdünnter Natronlauge löst sich das 3-Oxyflavon mit sehr schwach gelber Farbe auf, ohne jedoch im Gegensatz zum 3-Oxyxanthon blaue Fluorescenz zu zeigen. Hingegen

[1]) Kostanecki und Nessler, diese Berichte 24, 3981.

erscheint die Lösung in concentrirter Schwefelsäure sowie diejenige des 3-Oxyxanthons »fast farblos und zeigt bläuliche Fluorescenz«[1]).

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.63, H 4.20.
Gef. » 75.65, » 4.50.

3-Acetoxyflavon, $C_{15}H_9O_2(O.COCH_3)$. Durch kurzes Kochen des 3-Oxyflavons mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man das 3-Acetoxyflavon, das aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 129—130° krystallisirt.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.86, H 4.28.
Gef. » 72.60, » 4.46.

Im Hinblick darauf, dass die wichtigsten gelben Pflanzenfarbstoffe den Protocatechusäurerest enthalten, haben wir noch die Paarung des Piperonals mit Resacetophenonmonoäthyläther ausgeführt.

Piperonal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(2)OH\\(1)CO.CH:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(3)O\\(4)O\end{matrix}\right\rangle CH_2.\end{matrix}\right.$$

Zu einer warmen Lösung von 1 Th. Resacetophenonmonoäthyläther und der molekularen Menge Piperonal in 10 Th. Alkohol werden 2 Th. 50-procentiger Natronlauge zugesetzt. Man erwärmt nun gelinde auf dem Wasserbade, bis der ganze Inhalt des Kolbens zu einer festen, gelben Masse erstarrt ist. Alsdann setzt man Wasser zu, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser aus, wobei das Natriumsalz des Piperonalresacetophenonmonoäthyläthers theilweise zersetzt wird. Man setzt nun durch eine Säure den Piperonalresacetophenonmonoäthyläther vollständig in Freiheit und krystallisirt ihn aus viel Alkohol oder aus Eisessig um.

Wie alle ungesättigten Ketone, die den Piperonalrest enthalten, besitzt auch der Piperonal-Resacetophenonmonoäthyläther ein grosses Krystallisationsvermögen. Er krystallisirt in schönen, gelb oder orange gefärbten Blättchen, die bei 160° schmelzen. In wässrigem Alkali ist er unlöslich; beim Kochen mit Natronlauge tritt Piperonalgeruch auf. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth, die Lösung ist gelblich roth gefärbt.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.18, » 5.43.

Acetyl-Piperonal-Resacetophenonmonoäthyläther,

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CO.CH:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(3)O\\(4)O\end{matrix}\right\rangle CH_2.\end{matrix}\right.$$

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 100—101°.

$C_{20}H_{18}O_6$. Ber. C 67.79, H 5.08.
Gef. » 67.66, » 4.83.

---

[1]) Kostanecki und Rutishauser, diese Berichte 25, 1652.

Acetyl-Piperonal-Resacetophenonmonoäthyläther-dibromid.

$$C_2H_5O.(4)C_6H_3<\begin{matrix}(2)\,O.CO\,CH_3\\(1)\,CO.CHBr.\overset{(1)}{C}HBr.C_6H_3<\begin{matrix}(3)\,O\\(4)\,O\end{matrix}>CH_2.\end{matrix}$$

Diese Verbindung entsteht aus der obigen Acetylverbindung quantitativ, krystallisirt aber weniger gut. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether oder von Chloroform und Aether haben wir sie in weissen Nädelchen vom Schmp. 130° erhalten.

$C_{20}H_{18}Br_2O_6$. Ber. C 46.74, H 3.50, Br 31.06.
Gef. » 47.12, » 3.93, » 31.03.

Bei Berührung mit alkoholischer Kalilauge geht dieses Dibromid in einen prachtvoll krystallisirenden Körper über, der die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ besitzt, über dessen Natur wir uns aber heute noch nicht äussern möchten. Wir hoffen aber, sehr bald darüber Genaueres berichten zu können.

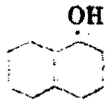
Mit der Uebertragung der beschriebenen Reactionen in die Phloroglucinreihe sind wir beschäftigt.

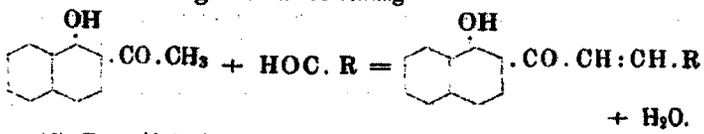
Bern, Universitätslaboratorium.

---

136. St. v. Kostanecki: Ueber das α-Naphtoflavon.

(Eingegangen am 6. April.)

Das 2-Aceto-1-Naphtol,  .CO.CH$_3$, lässt sich in ganz ähnlicher Weise wie der Resacetophenonmonoäthyläther [1]) und das *o*-Oxyacetophenon [2]) mit den Aldehyden zu ungesättigten Ketonen paaren nach der allgemeinen Gleichung:



$+ H_2O$.

Mit Benzaldehyd entsteht das

2-Benzalaceto-1-Naphtol, $C_{10}H_6<\begin{matrix}(1)OH\\(2)CO.CH:CH.C_6H_5.\end{matrix}$

In seiner Darstellung werden 10 g Acetonaphtol und 6 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol gelöst und zu der warmen Lösung 20 g 50-procentiger Natronlauge zugesetzt. Die rothgefärbte Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade erwärmt, und zwar genügte für die

[1]) s. die vorstehende Mittheilung von Emilewicz und Kostanecki.
[2]) s. die folgende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

angegebenen Mengen eine Stunde. Allzu langes Erhitzen ist nachtheilig. Nach beendeter Reaction wird die klare Flüssigkeit in viel Wasser eingegossen, wobei freies 2-Benzalaceto-1-Naphtol als rother Niederschlag sich abscheidet. Wir haben hier eine Erscheinung, die lebhaft an das Verhalten des Phenylazo-β-Naphtols erinnert. Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass überhaupt die *o*-Oxyazofarbstoffe in ihrem so auffallenden Verhalten gegen Alkali durchaus nicht isolirt unter den Farbstoffen da stehen. Wir finden ähnliche Verhältnisse auch bei anderen *o*-Oxyfarbstoffen, wie bei den ungesättigten Oxyketonen, den *o*-Oxyflavonen, den *o*-Oxyxanthonen.

Das 2-Benzalaceto-1-Naphtol wird, wenn es richtig dargestellt ist, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es krystallisirt in orangegefärbten Blättchen, die zu charakteristischen Gebilden gruppirt sind und den Schmelzpunkt 125—126° besitzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth und lösen sich mit gelblich-rother Farbe auf. Von warmen Alkalien wird die Verbindung angegriffen; es tritt Benzaldehydgeruch auf.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83.21, H 5.11.
Gef. » 83.07, » 5.21.

Acetyl-2-Benzalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (1)O\,.\,COCH_3 \\ (2)CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Gelbe Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 95—96°.

$C_{21}H_{16}O_3$. Ber. C 79.74, H 5.06.
Gef. » 79.65, » 4.95.

Acetyl-2-Benzalaceto-1-Naphtoldibromid,

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} (1)O\,.\,COCH_3 \\ (2)CO\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Zu einer Lösung der obigen Acetylverbindung in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu. Das Brom wird ohne Bromwasserstoff-Entwickelung absorbirt, und es scheidet sich alsbald das schwerlösliche Dibromid ab. Man lässt den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisirt die zurückgebliebene weisse Krystallmasse aus Benzol-Alkohol um.

Weisse Nadeln. Schmp. 186—187°.

$C_{21}H_{16}Br_2O_3$. Ber. C 53.00, H 3.36, Br 33.54.
Gef. » 53.17, » 3.63, » 33.36.

α-Naphtoflavon, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} (\alpha)O—\overset{\cdot\cdot}{C}\,.\,C_6H_5 \\ (\beta)CO—CH. \end{matrix}$

Zu seiner Gewinnung suspendirt man das eben beschriebene Dibromid in Alkohol und setzt die 3 Molekülen entsprechende Menge Kalihydrat in 30-procentiger Lösung hinzu. Bei starkem Schütteln

geht alles Dibromid mit röthlich gelber Farbe in Lösung und auf Wasserzusatz erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wird. Wir erhielten so schöne Blättchen, die noch schwach gelb gefärbt waren, bei 154 — 156° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösten (die Kryställchen färbten sich orange). Ganz ähnlich verhält sich auch das α-Phenonaphtoxanthon, $C_{10}H_6<^{(\alpha)O}_{(\beta)CO}>C_6H_4$ gegen concentrirte Schwefelsäure, nur ist hier die grüne Fluorescenz ausserordentlich viel intensiver.

$C_{19}H_{12}O_2$. Ber. C 83.82, H 4.41.
Gef. » 83.63, » 4.57.

Dass die von mir erhaltene Verbindung von der Formel $C_{19}H_{12}O_2$ in der That ein Naphtoflavon ist, zeigt ihr Verhalten beim Kochen mit Natriumalkoholat.

2 g des α-Naphtoflavons wurden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 4 g metallischem Natrium erhitzt. Nach einiger Zeit fing die Ausscheidung von gelb gefärbten, glitzernden Blättchen einer Natriumverbindung an. Es wurde nun der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, diese Lösung mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie noch schwach alkalisch reagirte und Kohlensäure eingeleitet. Wir erhielten hierbei einen zuerst schleimig aussehenden Niederschlag, der aber bald krystallinisch wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erwies sich die sehr schön krystallisirende Verbindung als 2-Aceto-1-Naphtol. Da in der Natriumbicarbonat-Lösung nur noch Benzoësäure vorhanden war, so hatte die Verbindung von der Formel $C_{19}H_{12}O_2$ beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in 2-Aceto-1-Naphtol und Benzoësäure erlitten, entsprechend der Gleichung:

$$C_{19}H_{12}O_2 + 2\,H_2O = C_{10}H_6<^{OH}_{CO}.CH_3 + HOOC.C_6H_5,$$

woraus, unter Berücksichtung ihrer Entstehungsweise, ihre Constitution sich ganz in derselben Weise ableiten lässt, wie es Emilewicz und ich in der vorstehenden Mittheilung entwickelt haben.

Noch leichter als der Benzaldehyd lässt sich das Piperonal mit dem 2-Aceto-1-Naphtol zu dem

[illegible]eronalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6<^{(1)OH}_{(2)CO}.CH:CH.C_6H_3<^{(3)O}_{(4)O}>CH_2,$$

paaren. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in prachtvollen, hellroth gefärbten Nadeln, die bei 154—155° schmelzen und sich in

concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe lösen (die Krystalle färben sich vorher violet). In wässrigen Alkalien ist auch diese Verbindung wie das 2-Benzalaceto-1-Naphtol unlöslich.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75.47, H 4.40.
Gef. » 75.35, » 4.49.

Acetyl-2-Piperonalaceto-1-Naphtol,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}(1)O.COCH_3\\(2)CO.CH:CH.C_6H_3<\begin{matrix}(3)O\\(4)O\end{matrix}>CH_2\end{matrix}.$$

Gelb oder hellorange gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 129—130°.

$C_{22}H_{16}O_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.
Gef. » 73.52, » 4.41.

Acetyl-2-Piperonalaceto-1-Naphtoldibromid,

$$C_{10}H_4<\begin{matrix}(1)O.COH_3\\(2)CO.CHBr.CHBr.C_6H_3<\begin{matrix}(3)O\\(4)O\end{matrix}>CH_2\end{matrix}.$$

Als Lösungsmittel wurde bei der Darstellung dieser Verbindung Chloroform benutzt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebene Krystallmasse wird aus einem Gemisch von Chloroform und Aether umkrystallisirt. Man erhält so sehr schwach gelbliche Krystallkrusten, die bei 160° unter Gasentwickelung schmelzen.

$C_{22}H_{16}Br_2O_5$. Ber. C 50.77, H 3.07, Br 30.73.
Gef. » 51.04, » 3.35, » 30.81.

Suspendirt man dieses Dibromid in Alkohol und giebt Kalilauge zu, so geht die Substanz theilweise in Lösung, alsbald aber beginnt die Ausscheidung von gelbgefärbten Nadeln. Durch starkes Schütteln unterstützt man die vollständige Umsetzung und fügt dann Wasser hinzu, wodurch der

3', 4'-Dioxy-α-Naphtoflavonmethylenäther,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}(\alpha)O-C.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2,\\(\beta)CO-CH\end{matrix}$$

als voluminöse Masse gefällt wird. Man löst dieselbe am besten in heissem Pyridin auf und setzt Alkohol zu. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren prachtvolle, gelblich gefärbte, zu Rosetten gruppirte, glänzende Nadeln aus. Sie sind in Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht hingegen in Pyridin. Die alkoholische Lösung besitzt blaue Fluorescenz. In reinem Zustande ist der 3', 4'-Dioxy-α-Naphtoflavonmethyläther nur sehr schwach gefärbt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 253—254°.

$C_{20}H_{12}O_4$. Ber. C 75.95, H 3.79.
Gef. » 76.15, » 4.04.

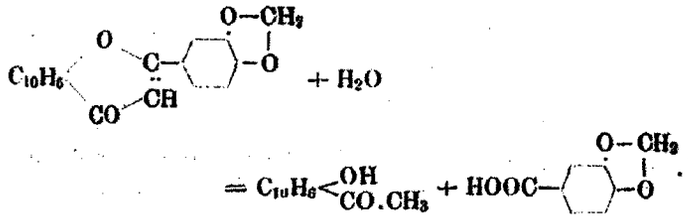
Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfliessen die Kryställchen mit röthlicher Farbe und geben eine gelbe Lösung, die eine nur äusserst schwache, grünliche Fluorescenz besitzt, welche nach einigem Stehen verschwindet. Diese letztere Reaction spricht dafür, dass die in Rede stehende Verbindung verschieden von dem Piperonal-Naphtocumaranon,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}>C:CH.C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2,$$

ist, welches Ullmann [1]) auf Veranlassung Friedländer's dargestellt und als ein Naphtoflavonderivat beschrieben hat. Dasselbe soll sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösen. Immerhin schien es nothwendig, die Auffassung der von mir erhaltenen Verbindung als Naphtoflavonderivat noch durch die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte zu stützen.

Trotzdem nun der 3', 4'-Dioxy-α-Naphtoflavonmethylenäther in Alkohol sehr schwer löslich ist, lässt er sich doch durch Kochen mit Natriumalkoholat leicht spalten. Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade verschwinden die Nadeln vollständig und der Inhalt des Kolbens gewinnt durch die Ausscheidung der blättrigen Kryställchen des Acetonaphtolnatriums dasselbe Aussehen wie bei der Spaltung des α-Naphtoflavons.

Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass der Körper von der Formel $C_{20}H_{12}O_4$, diejenigen Spaltungsproducte lieferte, die vom 3', 4'-α-Naphtoflavonmethylenäther zu erwarten waren, d. i. 2-Aceto-1-Naphtol und Piperonylsäure, entsprechend der Gleichung:



Auf Grund der obigen Untersuchung, lässt sich erwarten, dass die von Emilewicz und mir aufgefundene Bildungsweise von Flavonderivaten sich noch in mannichfacher Weise variiren lassen wird.

Weiterhin wird uns die Frage beschäftigen, ob man auch auf analogem Wege zu Flavonolderivaten gelangen kann. Hierzu sind aber noch einleitende Studien erforderlich. Es müssen die Verbindungen vom Typus R . CO . C(OR') : CH . R'' gesucht und eingehend studirt werden.

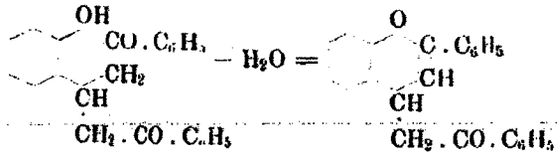
Bern, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte 30, 1466.

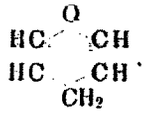
137. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki: Synthese von Flavonderivaten.

(Eingegangen am 6. April).

Für weitere[1]) Versuche zur Synthese von Flavonderivaten erschien uns das von Cornelson und Kostanecki[2]) beschriebene 2-Oxybenzaldiacetophenon, $C_6H_4<^{OH}_{CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2}$, geeignet. Diese Verbindung könnte nämlich im Sinne folgender Gleichung Wasser abspalten:



und einen Körper ergeben, der einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring und zwar den γ-Pyrenring,



enthalten würde.

Der Versuch hat gezeigt, dass das 2-Oxybenzaldiacetophenon schon beim Kochen mit Mineralsäuren verändert wird. Trägt man nämlich die fein pulverisirte Substanz in 10-procentige Salzsäure ein und erwärmt bis zum Kochen, so schmilzt die Substanz zusammen, indem sich gleichzeitig Acetophenongeruch bemerkbar macht.

Das erhaltene Oel erstarrt nur langsam und immer nur unvollständig. Beim Erwärmen mit Alkohol geht es mit gelber Farbe, oder, wenn das Kochen mit Salzsäure einige Zeit fortgesetzt worden war, mit grüner Farbe in Lösung. Beim Erkalten krystallisirt ein Körper in prachtvollen Nadeln aus, der genau denselben Schmelzpunkt wie das 2-Oxybenzaldiacetophenon (131°) besitzt, jedoch durch seine tief gelbe Farbe sich deutlich von demselben unterscheidet.

Die Analyse hat Zahlen ergeben, die mit der obigen Formel, $C_{23}H_{18}O_2$, nicht ganz übereinstimmen; der ein wenig höher gefundene Kohlenstoffgehalt und der niedrigere Wasserstoffgehalt sprechen dafür, dass, wenn der neue Körper noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen wie das Ausgangsproduct enthält, eine Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen stattgefunden hat.

---

[1]) Vgl. die vorstehenden Abhandlungen.

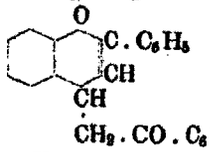
[2]) Diese Berichte 29, 240.

Die Analysenresultate stimmen mit der Formel $C_{23}H_{16}O_2$ sehr gut überein, deren Richtigkeit wir auch bei mehreren Substitutionsproducten des vorliegenden Körpers bestätigt gefunden haben.

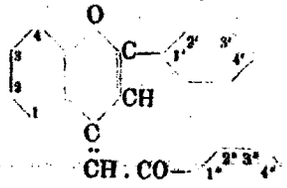
Die Entstehung von analogen Verbindungen einerseits aus im Salicylaldehydreste substituirten 2-Oxybenzaldiacetophenonen (5-Brom-3-Oxybenzaldiacetophenon, 5-Methyl-2-Oxybenzaldiacetophenon), andererseits aus solchen Oxybenzaldiacetophenonen, die im Acetophenonreste substituirt sind (z. B. 2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon), beweist ferner, dass in dem gelben Condensationsproducte sowohl der Salicylaldehydrest als auch der Acetophenonrest enthalten sind und zwar im Verhältnisse von 1 zu 2. Es konnte somit nach diesen Ergebnissen keinem Zweifel unterliegen, dass die von uns erhaltene Verbindung nach folgender Gleichung aus dem 2-Oxybenzaldiacetophenon entstanden ist:

$$C_6H_4 < {}^{OH}_{CH(CH_2 . CO . C_6H_5)_2} - H_2O - 2H = C_{23}H_{16}O_2.$$

Der Körper von der Formel $C_{23}H_{16}O_2$ enthält keine intacte Hydroxylgruppe mehr, denn er lässt sich nicht acetyliren. Nothwendiger Weise musste also das Hydroxyl an der Reaction betheiligt gewesen sein, und diese Thatsache, in Verbindung mit der Entstehungsweise dieses Körpers, erlaubt eine Vorstellung über seine Constitution. Es konnte die Reaction zuerst in dem von uns erwarteten Sinne verlaufen sein, sodass unter Wasserabspaltung das Phenacylflaven[1]),

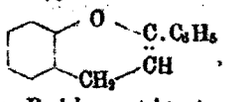


entstanden wäre. Diese Verbindung konnte alsdann, in Folge eines Oxydationsprocesses, der noch aufzuklären war, unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Phenacylidenflaven:



übergegangen sein.

[1]) Wir schlagen vor, die hypothetische Verbindung



die zum Flavon in derselben Beziehung steht wie das Xanthen zum Xanthon, mit dem Namen **Flaven** zu bezeichnen.

Allerdings ist es uns nicht gelungen, die Reaction in die angeführten zwei Phasen zu zerlegen. Die beiden Processe (Ringschliessung und Oxydationsvorgang) können auch in umgekehrter Reihenfolge oder gleichzeitig neben einander verlaufen. Immerhin hat sich die Ansicht, dass hier ein Phenacylidenflaven vorliegt, im Laufe der Untersuchung durchaus bestätigt.

Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{16}O_2$.

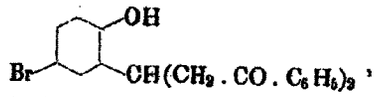
Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird, in schönen, rosettenförmig angeordneten Nadeln von intensiv gelber Farbe. Dickere Nadeln besitzen einen deutlichen Stich in's Orange. Der Schmelzpunkt liegt bei 131°.

$C_{23}H_{16}O_2$. Ber. C 85.18.
Gef. » 85.22, 84.88, 85.18, 85.20, 85.35.
Ber. H 4.93,
Gef. 5.03, 5.04, 4.93, 5.33, 5.35.

Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange, die Lösung erscheint gelb gefärbt und zeigt blaue Fluorescenz.

2-Brom-Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{15}BrO_2$.

Analog dem 2-Oxybenzaldiacetophenon verhält sich auch das von Cornelson und Kostanecki erhaltene 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon,

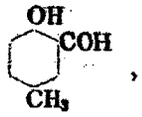


beim Kochen mit Salzsäure. Nur ist es hier zweckmässig, etwas Alkohol zuzusetzen, um den Eintritt der Reaction zu erleichtern. Das erhaltene Oel wird durch Decantiren ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Es scheiden sich alsdann beim Erkalten lange, dünne, rothstichig gelbe Nadeln aus, die bei 169—170° schmelzen und mit concentrirter Schwefelsäure betupft, sich orange färben. Die Schwefelsäurelösung erscheint gelb gefärbt und zeigt schwache grüne Fluorescenz.

$C_{23}H_{15}BrO_2$. Ber. C 68.52, H 3.72, Br 19.80,
Gef. » 68.31, 68.27, 68.71, » 3.87, 3.86, 3.57, » 19.64, 20.00.

2-Methyl-Phenacylidenflaven, $C_{23}H_{15}(CH_3)O_2$.

Das 2-Methyl-Phenacylidenflaven haben wir aus dem 5-Methyl-2-Oxybenzaldiacetophenon erhalten, welches durch Paarung des *p*-Homosalicylaldehyds[1]):



[1]) Tiemann und Schotten, diese Berichte 11, 773.

mit Acetophenon dargestellt wurde[1]). Es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, dünnen, gelben Nadeln, die bei 156—157° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.

$C_{24}H_{18}O_2$. Ber. C 85.21, H 5.32.
Gef. » 85.38, » 5.48.

4', 4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven, $(CH_3)_2C_{23}H_{14}O_2$.

Auch das von Cornelson und Kostanecki beschriebene 2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ein vollständig analoges Product, in-

---

[1]) **Einwirkung von *p*-Homosalicylaldehyd auf Acetophenon.**

Analog dem Salicylaldehyd liefert der *p*-Homosalicylaldehyd mit Acetophenon zwei Condensationsproducte. Arbeitet man mit molekularen Mengen nach der von Bablich und Kostanecki für das 2-Oxybenzalacetophenon gegebenen Vorschrift (diese Berichte 29, 233), so entsteht vorzugsweise das

5-Methyl-2-Oxybenzalacetophenon,

$$CH_3(5).C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CH:CH.CO.C_6H_5\end{matrix}.$$

Dasselbe wird dem Reactionsproducte mit verdünnter Natronlauge entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbe Tafeln, die bei 146° unter Gasentwickelung schmelzen. In verdünnter Natronlauge ist es mit rothgelber Farbe löslich, auf Zusatz von concentrirter Natronlauge krystallisirt ein gelbrothes Natriumsalz aus. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Substanz mit orangerother Farbe aufgenommen.

$C_{16}H_{14}O_2$. C 80.67, H 5.88.
» 80.32, 80.42, » 6.11, 6.23.

Das 5-Methyl-2-Acetoxybenzalacetophenon,

$$CH_3(5).C_6H_3<\begin{matrix}O.COCH_3\\CH:CH.CO.C_6H_5\end{matrix},$$

wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es lange, glänzende Prismen von schwach gelblicher Farbe.

$C_{18}H_{16}O_3$. Ber. C 77.14, H 5.72.
Gef. » 77.26, » 6.10.

Bei der Paarung von einem Molekül *p*-Homosalicylaldehyd mit zwei Molekülen Acetophenon bei Gegenwart von viel Natronlauge, genau unter denselben Bedingungen, wie Cornelson und Kostanecki (diese Berichte 29, 242) sie für die Darstellung des 2-Oxybenzal-di-Acetophenons angegeben haben, bildet sich als Hauptproduct das 5-Methyl-2-Oxybenzal-di-Acetophenon, $CH_3(5).C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2\end{matrix}$. Das als Nebenproduct gebildete 5-Methyl-2-Oxybenzalacetophenon wird durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kurze, undeutlich ausgebildete, weisse Prismen, die bei 151° schmelzen.

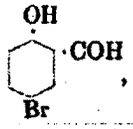
$C_{24}H_{22}O_3$. Ber. C 80.45, H 6.15.
Gef. » 80.49, » 6.33.

dem bei der Reaction Methyl-*p*-Tolylketon mit Wasserdämpfen entweicht. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in rothstichig gelben Nadeln vom Schmp. 145°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen.

$C_{25}H_{20}O_2$. Ber. C 85.22, H 5.68.
Gef. » 85.22, » 5.82.

2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven, $C_{25}H_{19}Br(CH_3)_2O_2$.

Zur weiteren Controlle hat Hr. A. Ludwig das 2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven aus dem 5-Brom-2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon dargestellt, welch letzteres er durch Paarung des Bromsalicylaldehyds,



mit Methyl-*p*-Tolylketon erhalten hat[1]).

Das 2-Brom-4',4''-Dimethyl-Phenacylidenflaven krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 176—177° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz lösen.

$C_{25}H_{19}BrO_2$. Ber. C 69.65, H 4.41.
Gef. » 69.96, » 4.78.

---

[1]) Einwirkung von Bromsalicylaldehyd auf Methyl-*p*-Tolylketon. Die Condensationsproducte des Bromsalicylaldehyds mit Methyl-*p*-Tolylketon werden unter analogen Bedingungen dargestellt, wie wir sie oben bei der Paarung des *p*-Homosalicylaldehyds mit Acetophenon angegeben haben. Die Trennung der beiden Reactionsproducte geschah mittels warmer Natronlauge.

Das 5-Brom-2-Oxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,

$$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CH:CH.\overset{(1)}{C}O.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3\end{matrix}$$

krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 196° unter Gasentwickelung schmelzen. Seine Lösungsfarbe in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure ist orange.

$C_{16}H_{13}BrO_2$. Ber. C 60.61, H 4.10, Br 25.17.
Gef. » 60.78, 60.87, » 4.36, 4.09, » 24.94.

5-Brom-2-Acetoxybenzal-Methyl-*p*-Tolylketon,

$$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3(1)\\(1)CH:CH.CO.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3\end{matrix}$$

Weisse, zugespitzte Tafeln. Schmp. 153°.

$C_{18}H_{15}BrO_3$. Ber. C 60.48, H 4.15.
Gef. » 60.41, » 4.31.

5-Brom-2-Oxybenzal-di-Methyl-*p*-Tolylketon,

$$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CH(CH_3).\overset{(1)}{C}O.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3)_2\end{matrix}$$

Weisse Blättchen (aus Alkohol), die bei 158° schmelzen.

$C_{25}H_{23}BrO_3$. Ber. C 66.35, H 5.10, Br 17.69.
Gef. » 66.65, » 5.42, » 17.44.

Spaltung des Phenacylidenflavens mittels Natriumalkoholat.

Das Phenacylidenflaven ist gegen wässrige Alkalien merkwürdig beständig. Dampft man es mit 30-procentiger Kalilauge ein, so tritt erst, wenn die Kalilauge eine genügende Concentration erreicht hat, Zersetzung ein, indem Acetophenon mit den Wasserdämpfen übergeht. Eine leichte und glatte Spaltung erfährt das Flavenderivat beim Kochen mit Natriumalkoholat.

10 g Phenacylidenflaven wurden einige Stunden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 20 g metallischem Natrium in 200 g Alkohol gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde in den Rückstand Wasserdampf eingeleitet. Es ging mit demselben ein Oel über, das sich als Acetophenon erwies.

Die alkalische Lauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf durchgeleitet. Wir erhielten ein farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch, das bei 218° destillirte und der Analyse nach *o*-Oxyacetophenon war.

$C_8H_8O_2$. Ber. C 70.58, H 5.88.
Gef. » 70.55, » 5.67.

Sämmtliche für das *o*-Oxyacetophenon charakteristischen Reactionen (z. B. schwerlösliches, gelbes Natriumsalz, violette Färbung mit Eisenchlorid) konnten wir an unserem Präparat feststellen. Es condensirte sich auch unter ähnlichen Erscheinungen wie der Resacetophenonmonoäthyläther[1]) mit Benzaldehyd, indem das 2'-Oxybenzalacetophenon entstand.

2'-Oxybenzalacetophenon, $C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CO.CH:CH.C_6H_5}$.

2 g *o*-Oxyacetophenon und 2 g Benzaldehyd wurden in 20 g Alkohol gelöst und zu der Lösung 4 g 50-procentige Natronlauge zugesetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte erstarrte der Kolbeninhalt zu einer gelben Masse, die aus dem Natriumsalz des 2'-Oxybenzalacetophenons bestand. Durch Eintragen dieser Masse in verdünnte Salzsäure erhielten wir das freie 2'-Oxybenzalacetophenon, das aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 88—89° krystallisirte.

$C_{15}H_{12}O_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.
Gef. » 80.11, » 5.49.

Von kalter, verdünnter Natronlauge wird das 2'-Oxybenzalacetophenon in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen. Beim schwachen Erwärmen geht es vollständig in Lösung, die alsdann orange gefärbt erscheint. Gegen kochende, wässrige Alkalien ist es empfindlich; es tritt alsbald der Geruch von Benzaldehyd auf. Aus

[1]) s. die vorstehende Mittheilung von Emilewicz und Kostanecki.

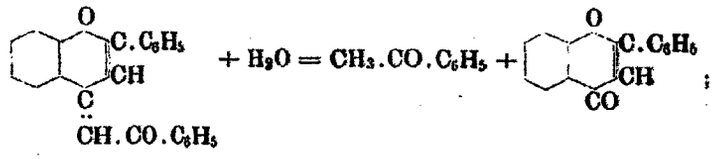
den alkalischen Lösungen kann das Natriumsalz des 2'-Oxybenzalacetophenons ausgesalzen werden. Es ist intensiv gelb gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Der nach dem Abtreiben des *o*-Oxyacetophenons zurückgebliebene Rückstand enthielt nur noch Benzoësäure.

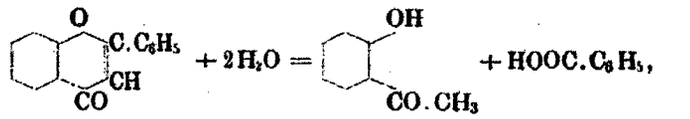
Das Phenacylidenflaven erlitt somit eine Spaltung in Acetophenon, *o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure nach folgender Gleichung:

$$C_{23}H_{16}O_2 + 3H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + C_6H_4{<}^{OH}_{CO.CH_3} + C_6H_5.COOH.$$

Das Auftreten dieser drei Spaltungsproducte bestätigt die Ansicht, dass unser Condensationsproduct als Phenacylidenflaven aufzufassen ist, in recht anschaulicher Weise. Dasselbe ist nämlich durch das Kochen mit Natriumalkoholat wie ein ungesättigtes Keton in die beiden Componenten — Acetophenon und Flavon — zerfallen:



letzteres wird aber nicht als solches, sondern in Form seiner Spaltungsproducte (*o*-Oxyacetophenon und Benzoësäure) erhalten:



was nach den Erfahrungen, die wir bei der Spaltung von Flavonderivaten gesammelt haben[1]), nicht anders zu erwarten war.

Entsprechend dem obigen Befunde hat Hr. Ludwig das 2-Brom-Phenacylidenflaven durch Kochen mit Natriumalkoholat entsprechend der Gleichung:

$$C_{23}H_{15}BrO_2 + 3H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + C_6H_5.COOH + BrC_6H_3{<}^{OH}_{CO.CH_3}.$$

in Acetophenon, Benzoësäure und ein Brom-*o*-Oxyacetophenon gespalten. Die Trennung dieser Spaltungsproducte geschah in der oben angegebenen Weise.

Das 5-Brom-2-Oxyacetophenon, $Br(5)C_6H_3{<}^{(2)OH}_{(1)CO.CH_3}$, sammelt sich beim Uebertreiben mit Wasserdämpfen in der Vorlage in weissen, krystallinischen Flocken an, die, mit wenig Sodalösung

[1]) Vergl. die vorstehenden Mittheilungen.

gewaschen, aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 61—62° krystallisiren.

$C_8H_7BrO_2$. Ber. C 44.70, H 3.25, Br 37.13.
Gef. » 44.81, » 3.45, » 37.11.

Analog dem *o*-Oxyacetophenon liefert das 5-Brom-2-Oxyacetophenon ein schwer lösliches, in gelben Blättchen krystallisirendes Natronsalz. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violet. Mit Benzaldehyd lässt es sich bei Gegenwart von 50-procentiger Natronlauge zu dem

5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon,

$$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

paaren, das aus Alkohol in feinen, hellgelben, zu Rosetten gruppirten Nädelchen krystallisirt. Schmp. 107—108°.

$C_{15}H_{11}BrO_2$. Ber. C 59.45, H 3.63, Br 26.34.
Gef. » 59.28, » 3.59, » 26.46.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth und geben eine orange gefärbte Lösung. Gegen Natronlauge verhält sich das 5'-Brom-2'-Oxybenzalacetophenon ähnlich dem obigen nicht bromirten Producte.

Es blieb jetzt noch übrig, den Oxydationsvorgang aufzuklären, der bei der Bildung des Phenacylidenflavens stattgefunden haben musste. Die Einwirkung der Luft war ausgeschlossen, da die Reaction zu momentan verlief. Es musste somit neben Phenacylidenflaven noch ein Nebenproduct entstanden sein, das die ausgetretenen zwei Wasserstoffatome aufgenommen hatte. Da bei der Reaction Acetophenon entwich, so lag es nahe, eine Spaltung des 2-Oxybenzaldiacetophenons in Salicylaldehyd und Acetophenon anzunehmen und die nachherige Entstehung von Salicylalkohol zu vermuthen. Wir konnten jedoch keine Spur von Salicylalkohol in dem Reactionsgemisch nachweisen. Das gesuchte Nebenproduct konnte nur in dem Oel enthalten sein, mit welchem die Kryställchen des rohen Phenacylidenflavens durchtränkt waren, und welches beim Umkrystallisiren in der alkoholischen Mutterlauge zurückblieb. Dieses Oel liess sich durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter, warmer Natronlauge von dem Phenacylidenflaven scharf trennen. Das Oel ging allmählich in Lösung, während das Phenacylidenflaven als feste Masse zurückblieb. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden angesäuert und ausgeäthert. Beim Vertreiben des Aethers hinterblieb ein grünlich gefärbtes Oel, welches nach einigem Stehen erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle resultirte ein in weissen, glänzenden Täfelchen krystallisirender Körper von der der Formel $C_{15}H_{14}O_2$ entsprechenden Zusammensetzung.

Diese Formel wurde bestätigt durch die Untersuchung des bei der Darstellung des 2-Brom-Phenacylidenflavens erhaltenen Nebenproductes, $C_{15}H_{13}BrO_2$, welches Hr. Ludwig in ganz analoger Weise erhielt; nur fiel hier beim Ansäuern des alkalischen Auszugs die Verbindung sofort fest, in weissen Flocken aus.

Der Formel nach liegen hier also die Dihydroproducte des 2-Oxybenzalacetophenons, $C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$, resp. des 2-Oxy-5-Brombenzalacetophenons, $Br(5)C_6H_3<^{(2)OH}_{(1)CH:CH.CO.C_6H_5}$, vor und zwar erschien es — unter Berücksichtigung der Resultate, die Harries und Busse[1]) bei der Reduction der ungesättigten Ketone erhalten haben — sofort sehr wahrscheinlich, dass der erstere Körper als das bisher noch unbekannte 2-Oxybenzylacetophenon,

$$C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CH_2.CH_2.CO.C_6H_5},$$

der zweite als sein Bromsubstitutionsproduct anzusehen ist.

Dieses Resultat steht in bestem Einklang mit dem Auftreten des Acetophenons bei der Reaction. Ein Molekül 2-Oxybenzal-di-acetophenon erleidet eine Spaltung in Acetophenon und 2-Oxybenzalacetophenon:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<^{OH}_{CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2} = C_6H_5.CO.CH_3 + C_6H_4<^{OH}_{CH:CH.CO.C_6H_5},$$

während ein zweites Molekül des 2-Oxybenzal-di-acetophenons das Phenacylidenflaven liefert:

$$\text{II.}\quad C_6H_4<^{OH}_{CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2} = C_{23}H_{16}O_2 + H_2O + 2H.$$

Das bei dem ersteren Processe gebildete 2-Oxybenzalacetophenon wirkt als Oxydationsmittel, indem es durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen (s. Gl. II) in das 2-Oxybenzylacetophenon übergeht.

Die Einwirkung von Mineralsäuren auf das 2-Oxybenzaldiacetophenon lässt sich demnach durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\underset{\text{2-Oxybenzaldiacetophenon}}{2\,C_6H_4<^{OH}_{CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2}} = \underset{\text{Phenacylidenflaven}}{C_{23}H_{16}O_2} + \underset{\text{2-Oxybenzylacetophenon}}{C_6H_4<^{OH}_{CH_2.CH_2.CO.C_6H_5}} + \underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5.CO.CH_3} + H_2O.$$

2-Oxybenzylacetophenon, $C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CH_2.CH_2.CO.C_6H_5}$.

2-Oxybenzaldiacetophenon wird mit 10-procentiger Salzsäure erhitzt, bis die Substanz zu einem dicken Oel zusammengeschmolzen ist. Nun wird die salzsäurehaltige Flüssigkeit von dem Oel abgegossen

[1]) Diese Berichte 29, 375.

und durch Decantiren ausgewaschen. Man vertreibt alsdann durch Einleiten von Wasserdampf das abgespaltene Acetophenon vollständig und digerirt das Oel mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge, bis das Phenacylidenflaven als feste, gelbe Masse zurückbleibt. Das Phenacylidenflaven wird nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die vereinigten alkalischen Filtrate werden angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Aether verdunsten gelassen. Sobald das zurückgebliebene Oel erstarrt ist, wird die krystallinische Masse auf Thontellern abgepresst und aus verdünntem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so weisse Täfelchen, die bei 91—92° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.64, H 6.19.
Gef. » 79.30, 79.53, » 6.36, 6.19.

2-Acetoxybenzylacetophenon, $C_6H_4<\begin{matrix}O.COCH_3\\CH_2.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Dafür, dass in der That das 2-Oxybenzylacetophenon und nicht der isomere ungesättigte Alkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH:CH.CH(OH)C_6H_5\end{matrix}$, vorliegt, spricht der Umstand, dass wir beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat nicht eine Diacetylverbindung, sondern ein Monoacetylproduct erhalten haben. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 65—66°.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 76.09, » 6.07.

5-Brom-2-Oxybenzylacetophenon,

$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)OH\\(1)CH_2.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Weisse Blättchen (aus verdünntem Alkohol), die bei 94—95° schmelzen.

$C_{15}H_{13}BrO_2$. Ber. C 59.06, H 4.26, Br 26.16.
Gef. » 59.40, » 4.42, » 26.34.

5-Brom-2-Acetoxybenzylacetophenon,

$Br(5)C_6H_3<\begin{matrix}(2)O.COCH_3\\(1)CH_2.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen Täfelchen vom Schmp. 67°.

$C_{17}H_{15}BrO_3$. Ber. C 58.83, H 4.32, Br 22.99.
Gef. » 59.11, » 4.51, » 22.92, 23.36.

Bern, Universitätslaboratorium.

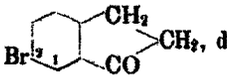
138. W. Klobski und St. v. Kostanecki: Ueber Oxybenzalbromindanone.

(Eingegangen am 6. April).

Ebenso wie das Pseudoindoxyl, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, das Cumaranon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}O\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, und das Indandion, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, vermag auch das Indanon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2$, wie bereits Kipping[1]) durch Darstellung des Benzalindanons gezeigt hat, mit den Aldehyden unter Wasseraustritt und Bildung von ungesättigten Ketonen in Reaction treten, nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>CH_2 + HOC.R = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:CH.R + H_2O.$$

Da wir nun im Anschluss an die Untersuchung der Oxybenzalindandione[2]) auch über die vom Benzalindanon, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:CH.C_6H_5$, derivirenden hydroxylirten Farbstoffe einen Ueberblick gewinnen wollten, so haben wir wegen der schweren Zugänglichkeit des Indanons uns nach einem Derivat desselben umgesehen, das sich in der für diese Untersuchung nothwendigen Menge leichter darstellen liesse. Als eine solche Verbindung erschien uns das 2-Bromindanon,



das, wie v. Miller und Rohde[3]) gezeigt haben, durch Erhitzen der *p*-Bromhydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

Die *p*-Bromhydrozimmtsäure haben wir durch directes Bromiren der Hydrozimmtsäure nach der von Gabriel und Zimmermann[4]) gegebenen Vorschrift dargestellt, sie mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in auf 145° erwärmte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Nach dem Eintragen der Substanz wird die Temperatur der Lösung wiederum auf 145° gebracht, alsdann erkalten gelassen und in Wasser eingetragen. Das in weissen Flocken ausgeschiedene 2-Bromindanon wird colirt und behufs Trennung von Spuren unangegriffener *p*-Bromhydrozimmtsäure mit Wasserdämpfen übergetrieben.

---

[1]) Journ. chem. soc. 65, 428.

[2]) Kostanecki, diese Berichte 30, 1183; Kostanecki und Laczkowski, diese Berichte 30, 2139.

[3]) Diese Berichte 23, 1891. [4]) Diese Berichte 18, 2139.

2-Brombenzalindanon, $Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:CH.C_6H_5$.

Das 2-Bromindanon reagirt mit Benzaldehyd mit grosser Leichtigkeit. Man löst die beiden Componenten in Alkohol auf und tropft in die noch warme Lösung 10-procentige Natronlauge ein. Die Lösung färbt sich gelblich, und es scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltrirt und aus ziemlich viel Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisirt wird.

Das 2-Brombenzalindanon krystallisirt in weissen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 162—163° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe lösen.

$C_{16}H_{11}BrO$. Ber. C 64.27, H 3.67, Br 26.69.
Gef. » 64.61, » 3.82, » 26.67.

Die drei isomeren Monooxybenzaldehyde lassen sich ebenfalls, wie wir zusammen mit Hrn. K. Miniat festgestellt haben, mit Bromindanon bei Gegenwart von Natronlauge paaren. Beim Salicylaldehyd und *m*-Oxybenzaldehyd verläuft die Reaction glatt; bedeutend schlechter wird die Ausbeute beim *p*-Oxybenzaldehyd. Es entsteht hier ein alkaliunlöslicher Theil, den wir nicht näher untersucht haben. Es mag sein, dass an der Bildung dieses Nebenproductes der *p*-Oxybenzaldehyd nicht theilnimmt, da das Bromindanon für sich durch längere Einwirkung von alkoholischem Alkali verändert wird, indem sich ein in Alkohol schwer löslicher, stark verunreinigter Körper abscheidet. Ebenso wie der *p*-Oxybenzaldehyd verhalten sich auch andere Oxybenzaldehyde, die eine freie Hydroxylgruppe in der *p*-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten. Das Vanillin paart sich mit 2-Bromindanon bei Gegenwart von Natronlauge nur schwierig und bei Anwendung von Protocatechualdehyd ist nur ein geringer Theil des Rohproductes in Alkali löslich. Wir haben deshalb Versuche angestellt, um unter anderen Bedingungen die Paarung auszuführen, und gefunden, dass beim Kochen der alkoholischen Lösung beider Componenten unter Zusatz von rauchender Salzsäure auch diese Oxybenzalbromindanone in guter Ausbeute leicht gewonnen werden können.

2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}H.$$

Zu einer warmen alkoholischen Lösung molekularer Mengen Salicylaldehyd und Bromindanon setzt man die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Aldehyds an 50-procentiger Natronlauge auf einmal hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich momentan roth, und es scheidet sich das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz des

2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanons aus. Man säuert das Gemisch an, presst den Niederschlag auf Thontellern ab und zieht ihn mit sehr verdünnter, warmer Natronlauge aus. Es geht bei wiederholtem Ausziehen alles in Lösung. Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzte 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon wird aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, die bei 220° verkohlen.

$C_{16}H_{11}BrO_2$. Ber. C 61.00, H 3.49, Br 25.33.
Gef. » 60.88, » 3.65, » 25.38.

Das 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ist in warmer, verdünnter Natronlauge mit gelblich-rother Farbe löslich, beim Erkalten krystallisirt ein schwer lösliches, hellrothes Natronsalz aus. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen der freien Verbindung roth, ihre Lösung erscheint orange gefärbt.

Das 2'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(2)}{O}.COCH_3,$$

wurde dargestellt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Es bildet weisse Nadeln (aus Alkohol), die bei 142° schmelzen.

$C_{18}H_{13}BrO_3$. Ber. C 60.54, H 3.64, Br 22.35.
Gef. » 60.63, » 3.61, » 22.39.

3'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(3)}{O}H.$$

Diese Verbindung bildet sich unter den bei der Darstellung des 2'-Oxy-2-Brom-Benzalindanons angegebenen Bedingungen glatt und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 239°. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange, die Lösung ist gelb. Von Natronlauge wird das 3'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon mit gelber Farbe aufgenommen.

$C_{16}H_{11}BrO_2$. Ber. C 61.00, H 3.49, Br 25.33.
Gef. » 61.31, » 3.74, » 24.92.

Das 3'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>C:\overset{(1}{C}H.C_6H_4.\overset{3)}{O}.COCH_3,$$

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 173—174° schmelzen.

$C_{18}H_{13}BrO_3$. Ber. C 60.54, H 3.64.
Gef. » 60.48, » 3.75.

4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4.\overset{(4)}{O}H.$$

Wie bereits oben erwähnt, paart sich der *p*-Oxybenzaldehyd mit 2-Bromindanon bei Gegenwart von 50-procentiger Natronlauge schwieriger, als seine beiden Isomeren. Die alkoholisch-alkalische Lösung haben wir in verdünnte Salzsäure eingetragen, den Niederschlag abfiltrirt und ihn mit verdünnter, warmer Natronlauge ausgezogen. Das 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon geht hierbei in Lösung, während auf dem Filter ein durchaus nicht unbeträchtlicher Rückstand zurückbleibt. Aus dem alkalischen Filtrate wird die freie Verbindung mit Salzsäure abgeschieden und muss nun mehrmals aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt werden. In reinem Zustande bildet das 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ein hellgelbes Krystallpulver, das aus kleinen Nädelchen besteht. Es schmilzt bei 252° und löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe auf; bei Zusatz von mehr Alkali fällt ein orangegefärbtes Natronsalz aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Kryställchen roth und löst sie mit gelber Farbe auf.

$C_{16}H_{11}BrO_2$. Ber. C 61.00, H 3.49.
Gef. » 61.11, » 3.81.

Sofort rein erhält man diese Verbindung, wenn man die beiden Componenten in Alkohol löst, $^1/_3$ des Volumens der Lösung an rauchender Salzsäure zusetzt und kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Es scheidet sich alsbald ein gelber, voluminöser Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisiren reines 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon ergiebt.

4'-Acetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_4\overset{(4)}{O}.COCH_3.$$

Da diese Verbindung in Alkohol äusserst schwer löslich ist, wurde sie aus Eisessig umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die bei 226—227° schmelzen.

$C_{18}H_{13}BrO_3$. Ber. C 60.54, H 3.64.
Gef. » 60.68, » 3.80.

3'.4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3\overset{(3,4)}{(OH)_2}.$$

Um zu einem beizenziehenden Abkömmling des 2-Brom-Benzalindanons zu gelangen, haben wir den Protocatechualdehyd mit dem 2-Bromindanon gepaart. Die warme alkoholische Lösung der beiden

Componenten färbt sich auf Zusatz von 50-procentiger Natronlauge intensiv violet. Der nach dem Eingiessen in verdünnte Salzsäure erhaltene Niederschlag ist aber nur zum geringen Theile in Natronlauge löslich. Das alkoholische Filtrat ergiebt beim Ansäuern einen gelben flockigen Niederschlag, der nach nochmaligem Umkrystallisiren aus viel Alkohol bräunlichgelbe Nadeln bildet. Sie schmelzen bei 279—280°, sind in Natronlauge mit violetter Farbe löslich und geben, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, eine orange gefärbte Lösung.

$C_{16}H_{11}BrO_3$. Ber. C 58.05, H 3.32, Br 24.11.
Gef. » 57.75, » 3.64, » 23.91.

Das 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon ist, wie zu erwarten war, ein Beizenfarbstoff. Die Thonerdebeize wird je nach ihrer Stärke, gelb bis hellorange gefärbt.

Vergleicht man diese Ausfärbungen mit denjenigen des 3',4'-Dioxybenzalindandions, das die Thonerdebeize roth anfärbt, so ersieht man, dass das 2-Brom-Benzalindanon, $C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:CH.C_6H_5$, ein viel schwächeres Chromogen, als das Benzalindandion,

$$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C:CH.C_6H_5,$$

ist, was wohl auf die Anwesenheit eines Chromophors (CO) mehr in der letzteren Verbindung zurückgeführt werden darf.

Für die Gewinnung des 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanons eignet sich, wie bereits erwähnt, die oben benutzte Methode nicht. Viel leichter und in sehr guter Ausbeute erhält man diese Verbindung beim Aufkochen der alkoholischen Lösung der beiden Componenten mit starker Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich roth, und es scheidet sich das 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon in bräunlich gelben Nadeln aus.

In der üblichen Weise acetylirt, liefert es das

3',4'-Diacetoxy-2-Brom-Benzalindanon,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3(O.\overset{(3,4)}{C}OCH_3)_2,$$

welches aus Eisessig in weissen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen vom Schmp. 153° krystallisirt.

$C_{20}H_{15}BrO_5$. Ber. C 57.86, H 3.61.
Gef. » 57.65, » 3.87.

3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-methyläther,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3(O\overset{(3)}{C}H_3)(\overset{(4)}{O}H).$$

Auch das Vanillin haben wir zuerst bei Gegenwart von Natronlauge mit dem 2-Bromindanon gepaart und den entstandenen 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-Methyläther in derselben Weise isolirt,

wie oben beim 4'-Oxy-2-Brom-Benzalindanon angegeben wurde. Ganz glatt erfolgt die Paarung bei Gegenwart von Salzsäure. Das gelb gefärbte Reactionsproduct wird, da es in Alkohol sehr schwer löslich ist, zweckmässig aus Pyridin-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle, gelbe Nadeln, die bei 254—255° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe lösen. Von warmer, verdünnter Natronlauge werden sie gleichfalls mit gelblich-rother Farbe aufgenommen; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das schwer lösliche Natronsalz aus.

$C_{17}H_{13}BrO_3$. Ber. C 59.13, H 3.76.
Gef. » 59.14, » 3.85.

Acetyl-3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-3'-methyläther,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3(\overset{(3)}{O}CH_3)(\overset{(4)}{O}.COCH_3).$$

Weisse, compacte Kryställchen (aus Eisessig-Alkohol). Schmp. 201—202°.

$C_{19}H_{15}BrO_4$. Ber. C 58.95, H 3.88.
Gef. » 59.15, » 4.05.

3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-Methylenäther,

$$Br(2)C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>C:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3<\begin{matrix}\overset{(3,4)}{O}\\O\end{matrix}>CH_2.$$

Das Piperonal reagirt auf das 2-Bromindanon bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge ebenso leicht, wie der Benzaldehyd. Der entstandene 3',4'-Dioxy-2-Brom-Benzalindanon-Methylenäther krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in glänzenden, strohgelben Nadeln. Schmp. 223—224°.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit kirschrother Farbe.

$C_{17}H_{11}BrO_3$. Ber. C 59.51, H 3.21, Br 23.27.
Gef. » 59.64, » 3.31, » 23.40.

Die eben beschriebenen Oxybrombenzalindanone unterscheiden sich von den Oxybenzalindandionen durch ihre Beständigkeit gegen Alkali. Sie ähneln in dieser Beziehung den Oxybenzalcumaranonen, die gleichfalls gegen Alkali sehr beständig sind. Alle drei Körperklassen zeigen grosse Aehnlichkeit mit einander in ihren Farbenreactionen; namentlich finden wir bei allen dreien grosse Mannichfaltigkeit in den Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure. Analoge Färbungen mit concentrirter Schwefelsäure lassen sich übrigens auch verfolgen bei den Oxybenzalacetophenonen, welche dasselbe Doppelchromophor — CO.C:C —, wie jene drei Farbstoffklassen enthalten.

Aus unseren bisherigen Versuchen mit den Farbstoffen, die das Doppelchromophor, CO.C:C, besitzen, folgt weiter, dass diese Farb-

stoffe grosse Aehnlichkeit unter einander aufweisen, gleichgültig, ob die Gruppe CO in einer Seitenkette steht (streptostatisch ist, I), oder ob sie einem fünfgliedrigen Ringe angehört (cyclostatisch ist, II—IV). Den Farbstoffen, die sich von folgenden Chromogenen ableiten:

I. $C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_5$, Benzalacetophenon, II. $C_6H_4<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_5$, Benzalcumaranon,

III. $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH.C_6H_5$, Benzalindanon, IV. $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_5$, Benzalindandion,

ertheilt das streptostatische Chromophor, C:C, den Charakter, und es ist wahrscheinlich, dass sich diesen Farbstoffen auch die von dem bereits bekannten Benzalindoxyl[1]), $C_6H_4<^{NH}_{CO}>C:CH.C_6H_5$, derivirenden Farbstoffe eng anschliessen werden.

Es wird nun interessant sein, den Effect der Atomgruppirung CO.C:C zu erfahren, wenn umgekehrt das Chromophor CO streptostatisch und die Gruppe C:C cyclostatisch wird (wie z. B. im α-Cumarylphenylketon[2]), $C_6H_4<^{O}_{CH}>C.CO.C_6H_5$), ferner wenn beide Chromophore cyclostatisch werden.

Bern, Universitätslaboratorium.

139. St. v. Kostanecki und D. Maron: Ueber das 2-Oxydibenzalaceton.

(Eingegangen am 6. April.)

Vor Kurzem haben Haller und der Eine von uns[3]) über einen Farbstoff mit dem complexen Chromophor CO.C:C.C:C, das 3.4-Dioxycinnamylidencumaranon, berichtet und die Gründe angegeben, weshalb das Studium der Farbstoffe mit complexen Chromophoren wünschenswerth erschien.

In der heutigen Mittheilung möchten wir einige Farbstoffe mit dem complexen Chromophor C:C.CO.C:C beschreiben, welches aus denselben Gliedern wie das obige zusammengesetzt ist, jedoch die Einzelchromophore in anderer Reihenfolge enthält.

[1]) Baeyer, diese Berichte 16, 2197.

[2]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237; Rap, Gazz. chim. 25, II, 285.

[3]) Diese Berichte 30, 2947.

Haller und Kostanecki haben gezeigt, dass Verbindungen, welche die Gruppe CO . C : C . C : C enthalten, tiefer gefärbt werden, als die entsprechenden ungesättigten Ketone mit dem Chromophor CO . C : C, dass also durch das Hinzutreten der Atomgruppirung C : C an das Chromophor der ungesättigten Ketone in der eben angedeuteten Weise, die Nüance der Farbstoffe nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben wird. Ob dasselbe auch eintritt, wenn die Atomgruppirung C : C zu dem Chromophor der ungesättigten Ketone (CO . C : C) in der Art hinzutritt, dass das complexe Chromophor C : C . CO . C : C zu Stande kommt, lässt sich wegen des sehr spärlichen Materials heute noch nicht mit Sicherheit beurtheilen. Die einzigen von den bisher bekannten Verbindungen, die direct vergleichbar sind, wären nur das Benzalacetophenon und das Dibenzalaceton.

$C_6H_5 . CO . CH : CH . C_6H_5$ (Benzalacetophenon),
$C_6H_5 . CH : CH . CO . CH : CH . C_6H_5$ (Dibenzalaceton).

Unsymmetrisch gebaute Verbindungen mit dem complexen Chromophor C : C . CO . C : C, Verbindungen also, die nach dem Typus R . CH : CH . CO . CH : CH . R′ gebaut sind, dürfen nur dann zum Vergleiche herangezogen werden, wenn von den entsprechenden ungesättigten Ketonen die beiden möglichen Isomeren,

R . CO . CH : CH . R′

und R′ . CO . CH : CH . R

thatsächlich bekannt sind, was bisher nicht der Fall war. Den ersten derartigen Fall bringen wir weiter unten zur Sprache.

Die Verbindungen mit dem complexen Chromophor C : C . CO . C : C entstehen nach Claisen durch Einwirkung von Aldehyden auf ein aus dem Aceton dargestelltes ungesättigtes Keton, R . CH CH . CO . CH_3, nach der allgemeinen Gleichung:

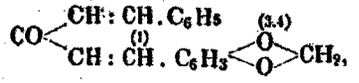
$$R.CH:CH.CO.CH_3 + HOC.R' = R.CH:CH.CO.CH:CH.R' + H_2O.$$

Von den Aldehyden wurden bisher der Benzaldehyd, das Furfurol und das Piperonal zu den Synthesen verwerthet. Die hierbei resultirenden Verbindungen zeigen übrigens einen sehr auffälligen Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure. Während das Dibenzalaceton von dieser mit tief orangerother Farbe aufgenommen wird[1]), löst sich das Dipiperonalaceton nach Haber[2]) mit intensiv blauer Farbe auf, die allmählich in violetroth übergeht. Dieser Angabe Haber's möchten wir noch hinzufügen, dass das Dipiperonalaceton hierbei verändert wird, indem auf Wasserzusatz zu der Schwefelsäurelösung ein schmutzig-grüner Niederschlag ausfällt,

[1]) Claisen u. Ponder, Ann. d. Chem. 223, 142.
[2]) Diese Berichte 24, 617.

— ein Verhalten, das an die Reaction des Bixins, des Farbstoffes des Orlean, erinnert. Wir haben im Hinblick auf diese Analogie das Benzalpiperonalaceton dargestellt und sowohl diese Verbindung, als auch alle weiter unten beschriebenen Derivate des Dibenzalacetons auf ihr Verhalten gegenüber concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Wasserzusatz geprüft.

Das Benzalpiperonalaceton,



haben wir sowohl durch Einwirkung von Piperonal auf Benzalaceton, als auch durch Paarung des Benzaldehyds mit Piperonalaceton nach der von Claisen und Ponder für die Gewinnung des Dibenzalacetons aus Benzalaceton und Benzaldehyd gegebenen Vorschrift dargestellt. Gelbe Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmp. 115°.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.69, H 5.04.
Gef. » 77.52, 77.47, » 4.98, 5.14.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit fuchsinrother Farbe auf, bei Zusatz von Wasser entsteht ein dunkel gefärbter, flockiger Niederschlag.

Da uns besonders daran gelegen war, solche Verbindungen mit dem complexen Chromophor C : C . CO . C : C darzustellen, welche freie Hydroxylgruppen enthalten, somit Farbstoffe sind, so haben wir die Darstellung der Monooxydibenzalacetone und speciell diejenige des 2-Oxydibenzalacetons unternommen.

Wir haben dasselbe erhalten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das von Harries beschriebene 2-Oxybenzalaceton.

2-Oxydibenzalaceton, $C_6H_4<^{OH}_{CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5}$.

10 g 2-Oxybenzalaceton, $C_6H_4<^{OH}_{CH:CH.CO.CH_3}$, und 6.5 g Benzaldehyd wurden in 130 g Alkohol gelöst und die Lösung mit 100 g 10-procentiger Natronlauge versetzt. Nach 24 Stunden giesst man die Lösung in verdünnte Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. Das 2-Oxydibenzalaceton ist in diesem Lösungsmittel schwerer löslich, als das 2-Oxybenzalaceton und krystallisirt in gelben Blättchen, die genau denselben Schmelzpunkt 139° wie das 2-Oxybenzalaceton besitzen. Seine Lösung in Alkali ist gelblichroth gefärbt (2-Oxybenzalaceton löst sich mit gelber Farbe auf). Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine gelblich-roth gefärbte Lösung, die auf Wasserzusatz einen rothen Niederschlag giebt.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.
Gef. » 81.69, 81.91, » 5.77, 5.83.

Das 2-Oxydibenzalaceton enthält ein Chromophor C : C mehr als das 2-Oxybenzalacetophenon[1]), $C_6H_4<^{OH}_{CH:CH.CO.C_6H_5}$, und das 2'-Oxybenzalacetophenon[2]), $C_6H_4<^{OH}_{CO.CH:CH.C_6H_5}$, welche Verbindungen nun beide bekannt sind. Die alkalischen Lösungen des 2-Oxydibenzalacetons sind tiefer gefärbt, als diejenigen der beiden isomeren o-Oxybenzalacetophenone, sodass in der That das eine Chromophor mehr auch hier auf die Nuance von demselben Einfluss ist, wie ihn Haller und Kostanecki bei der Untersuchung der Farbstoffe mit dem complexen Chromophor CO . C : C . C : C gefunden haben.

2-Acetoxydibenzalaceton,

$$C_6H_4<^{(2)O.COCH_3}_{(1)CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5}.$$

Die Acetylverbindung des 2-Oxydibenzalacetons lässt sich durch sehr kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in sehr schwachgelben Nadeln vom Schmp. 72—73°.

$C_{19}H_{16}O_3$. Ber. C 78.08, H 5.48.
Gef. » 77.81, » 5.54.

2-Oxybenzalpiperonalaceton,

$$C_6H_4<^{(2)OH}_{(1)CH:CH.CO.CH:\overset{(1)}{C}H.C_6H_3<^{\overset{(3,4)}{O}}_{O}>CH_2}.$$

Unter den eben angegebenen Bedingungen reagirt auch das Piperonal auf das 2-Oxybenzalaceton. Das entstandene 2-Oxybenzalpiperonalaceton krystallisirt aus viel Benzol in kleinen gelben Kryställchen, die bei 168° schmelzen und sich in Alkalien mit gelblichrother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe lösen. Aus der letzteren Lösung fällt auf Wasserzusatz ein dunkel-violetter Niederschlag, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.47, H 4.76.
Gef. » 73.73, » 4.90.

Das 2-Acetoxybenzalpiperonalaceton,

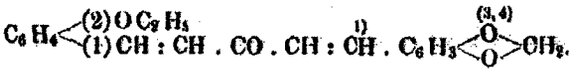
$$C_6H_4<^{(2)O.COCH_3}_{(1)CH:CH.CO.CH:\overset{(1}{C}H.C_6H_3<^{\overset{(3,4)}{O}}_{O}>CH_2},$$

krystallisirte aus Eisessig-Alkohol in bernsteingelben, körnigen Krystallen, die bei 144—145° schmelzen.

$C_{20}H_{16}O_5$. Ber. C 71.42, H 4.76.
Gef. » 71.47, » 4.77.

[1]) Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233.
[2]) s. d. vorstehende Mittheilung von Feuerstein und Kostanecki.

2-Aethoxybenzalpiperonalaceton,



Das 2-Oxybenzalpiperonalaceton liefert beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit 1 Molekül Kalihydrat und etwas mehr als ein Molekül Aethyljodid das 2-Aethoxybenzalpiperonalaceton, welches aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 90° krystallisirt.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74.58, H 5.59.
Gef. » 74.55, » 5.66.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Verbindung mit rothvioletter Farbe. Wasser erzeugt einen schmutzig violetten Niederschlag.

Bern, Universitätslaboratorium.

140. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise der Alkyliden-Acetessigester.

(Eingegangen am 4. April.)

Vor zwei Jahren berichtete ich an diesem Orte [1]) über eine »Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters« durch Condensation von Benzaldehyd und Acetessigester mittels geringer Mengen Piperidin oder Diäthylamin.

Damals wurde gezeigt, dass Benzaldehyd und Acetessigester durch den Einfluss der Basen nur bei niederen Temperaturen (unter — 5°) zu gleichen Molekülen unter Wasseraustritt zum Benzylidenacetessigester zusammentreten, dass dagegen bei nur 20 — 30° höherer Temperatur ein Molekül Benzaldehyd stets mit zwei Molekülen Acetessigester reagirt unter Bildung des Benzylidenbisacetessigesters, wie Hantzsch [2]) zuerst beobachtete und wie ich in einer Arbeit über 1,5-Diketone [3]) bestätigte [4]).

[1]) Diese Berichte 29, 172. [2]) Diese Berichte 18, 2583.
[3]) Ann. d. Chem. 281, 75.
[4]) Die neuesten Beobachtungen lehrten, dass auch bei Zimmertemperatur manchmal Condensation von Benzaldehyd und Acetessigester zu gleichen Molekülen selbst dann stattfand, wenn die Versuche im Verhältniss von einem Molekül Benzaldehyd zu zwei Molekülen Acetessigester angesetzt wurden. Danach ist es möglich, dass die Grenztemperatur der beiden Processe etwas höher, als bei —5° liegt; doch scheint es beinahe, als ob auch die Geschwindigkeit des Processes Einfluss auf diese Grenztemperatur habe: Der Benzylidenacetessigester bildete sich nur dann, wenn die Condensation in Folge der Anwendung sehr geringer Mengen Piperidin auch sehr langsam verlief; wurde die Condensation durch etwas grössere Mengen Piperidin dagegen rascher geleitet, so entstand Benzylidenbisacetessigester, ohne dass hierbei eine nennenswerth höhere Temperatur, als bei langsamer Condensation im Inneren des Reactionsgemisches bemerkt wurde.

Analoge Erscheinungen beobachtete ich auch bei Versuchen mit zahlreichen anderen, sowohl aromatischen als auch fetten Aldehyden. Auch hier entstehen bei höheren Temperaturen 1,5-Diketone. Bei niederen Temperaturen hingegen werden Alkylidenacetessigester gebildet, die so vielfach mit Vortheil gewonnen werden können.

I. *Condensation aromatischer Aldehyde mit Acetessigester.*

Cuminylidenacetessigester[1]),

$C_3H_7 . C_6H_4 . CH : C(CO . CH_3) . COOC_2H_5$.

Ein Molekül Cuminol (14.8 g) und ein Molekül Acetessigester (13 g) wurden gemischt, in einer Kältemischung auf — 15° abgekühlt und allmählich mit 10 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 24 Stunden lang andauernder Kühlung wurde das Piperidin durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser entfernt, das zurückbleibende Oel über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 10 mm Druck und 198° ging ein öliger, auch in der Kälte nach längerer Zeit nicht erstarrender Körper in einer Ausbeute von etwa 90 pCt. über, welcher dadurch als Cuminylidenacetessigester charakterisirt wurde, dass er unter dem Einfluss von Piperidin mit einem weiteren Molekül Acetessigester reagirte und den bei 131° schmelzenden Cuminylidenbisacetessigester lieferte.

m-Nitrobenzylidenacetessigester[2]).

Ein Molekül *m*-Nitrobenzaldehyd (6 g) und ein Molekül Acetessigester (5 g) werden in so viel Alkohol (5 g) gelöst als nöthig ist, um den Aldehyd auch in der Kälte in Lösung zu erhalten.

Nachdem die Lösung in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) stark abgekühlt war, wurden im Laufe einer Stunde 4 Tropfen Piperidin hinzugegeben. Nach 3 Tage andauernder Kühlung hatten sich gut ausgebildete, stark glasglänzende Krystalle ausgeschieden. Der Körper schmolz im rohen Zustande bei 98° und nach dem Umkrystallisiren bei 110°. Schmelzpunkt und auch seine sonstigen Eigenschaften stimmen überein mit dem von Biginelli[3]) durch 3-stündiges Kochen gleicher Moleküle Acetessigester, *m*-Nitrobenzaldehyd und Harnstoff unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure als Nebenproduct erhaltenen *m* Nitrobenzalacetessigester (Schmp. 112°).

---

[1]) K. Wedemeyer, Diss. Heidelberg 1897, 10.

[2]) A. Schürenberg, Diss. Heidelberg 1897, 20.

[3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 371.

Acetyl-Cumarin[1]), $C_6H_4 < \begin{matrix} O - CO \\ CH : C . CO . CH_3 \end{matrix}$.

Molekulare Mengen Salicylaldehyd (12 g) und Acetessigester (13 g) wurden gemischt und unter starker Kühlung mit ungefähr 1 g Piperidin versetzt. Nach etwa 3 Stunden war das Gemisch zu einer festen Masse erstarrt. Der entstandene Körper zeigt nach dem Verreiben mit wenig Alkohol und Abpressen einen Schmp. von 112°. Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt er bei 120° (nach Rap, Schmp. 123—124°). Die Ausbeute entspricht fast der rechnungsmässigen.

Der Körper ist nahezu unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heissem Ligroïn, Alkohol und Eisessig; in kaltem Benzol ist er löslich, in heissem leicht löslich. Er ist stickstofffrei und erweist sich zu Folge der Analyse als Acetylcumarin, das offenbar aus dem primär gebildeten Salicylidenacetessigester unter Alkoholaustritt entstand.

$C_{11}H_8O_3$. Ber. C 70.21, H 4.26
Gef. » 70.39, 70.60, 70.95, » 4.46, 4.65.

Bei Zimmertemperatur lässt sich diese Condensation ebenfalls durchführen. Sie tritt alsdann schon nach wenigen Minuten unter lebhafter Erwärmung ein. Auch durch geringe Mengen Diäthylamin wurde die Condensation zu Acetylcumarin bewirkt, nur war die Ausbeute in diesem Falle schlechter, als bei Anwendung von Piperidin[2]).

Das Acetcumarin entsteht auch stets als ausschliessliches Product, wenn man zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Salicylaldehyd durch Piperidin oder auch Diäthylamin in der Kälte oder in der Wärme condensirt.

Das Acetylcumarin löst sich in der Kälte in verdünnter Kalilauge und fällt aus der Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder aus. (Schmp. 115°, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser 120°.) Durch concentrirte Kalilauge wird es verharzt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das Acetylcumarin selbst beim Erwärmen nur wenig ein.

Wird das Acetcumarin mit verdünnter Kalilauge (1 : 10) etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so spaltet sich Salicylaldehyd ab.

Es wurden auch Versuche angestellt, das Acetylcumarin durch Condensation von Acetessigester und Salicylaldehyd mittelst Salzsäure

[1]) R. Arnot, Diss. Heidelberg 1896, 17. Das Acetylcumarin wurde inzwischen (1897) (Gazz. chim. ital. 27. II, 498) auch von E. Rap durch Condensation von Salicylaldehyd und Acetessigester mittels Essigsäureanhydrid erhalten.

[2]) Aehnliche Unterschiede in der Wirkung verschiedenartiger Basen sind fast regelmässig zu beobachten.

nach Claisen's Methode zu gewinnen. Dabei wurden bisher nur amorphe Körper erhalten, die zwischen 60 und 80° wechselnde Schmelzpunkte zeigten und deshalb nicht näher untersucht wurden.

Phenylhydrazon des Acetylcumarins. 10 g Acetylcumarin wurden in 2 g Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich orangegelbe Nadeln aus. Sie schmelzen im rohen Zustande bei 172°, aus Alkohol umkrystallisirt bei 182° (nach Rap Schmp. 181—182°) und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 186°.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Benzol, löslich in kaltem Eisessig und in heissem Chloroform und sehr leicht löslich in heissem Eisessig.

$C_{17}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.18.

Gegen kalte concentrirte Salzsäure ist das Hydrazon beständig; heisse concentrirte Salzsäure löst es mit blutrother Farbe und beim Erkalten scheiden sich hellgelbe, strahlig angeordnete Nadeln ab, die sich an der Luft dunkelbraun färben; auch beim Kochen mit Wasser, in welchem sie unlöslich sind, zersetzen sie sich. Der Körper schmilzt bei 152° und ist in Ligroïn unlöslich. Er wurde nicht näher untersucht. Derselbe Körper bildet sich auch beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Lösung des Hydrazons in Chloroform.

Auch in heisser verdünnter Salzsäure löst sich das Hydrazon theilweise. Aus der Lösung fällt Alkali einen gelben Niederschlag, der sich nach zweistündigem Stehen grün färbt.

Mit heisser Natronlauge bildet das Phenylhydrazon ein Natriumsalz, welches sich bei Zusatz von viel überschüssiger Natronlauge in weissen Nadeln abscheidet, die bei 160° schmelzen und sehr hygroskopisch sind. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes fällt verdünnte Salzsäure einen gelben Körper, der, seinen Schmelzpunkt und seinen Löslichkeitsverhältnissen nach, identisch ist mit dem Hydrazon des Acetcumarins.

Oxim des Acetcumarins. Das Oxim entsteht in guter Ausbeute, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Acetcumarins mit einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Ein Theil des Oxims fällt sofort aus, und nach einiger Zeit ist das Gemisch vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 202° und stieg nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol auf 206°.

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. 6.89. Gef. 6.81.

Das Oxim ist in Ligroïn, in kaltem Wasser und Eisessig unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich, in heissem Eisessig löslich,

in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich und in heissem Alkohol und Benzol löslich.

In Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe und wird aus der Lösung durch Salzsäure in Form eines käsigen Niederschlages vom Schmp. 206° wieder gefällt.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Acetcumarin zurückgebildet, welches beim Erkalten in weissen Blättchen auskrystallisirt, die unrein bei 108° schmelzen. Der Körper wurde aus Wasser umkrystallisirt und schmolz dann bei 119° (Schmelzpunkt des Acetcumarins 120°); er wurde zur sicheren Identificirung noch in das Phenylhydrazon (Schmp. 186°) und in das Oxim (Schmp. 206°) verwandelt.

Furfurylidenacetessigester[1]).

Ein Gemisch gleicher Moleküle Furfurol (9.6 g) und Acetessigester (13 g) wurde mittels Kältemischung gekühlt und bei einer Anfangstemperatur von −15° und einer Endtemperatur von −10° mit fünf Tropfen Piperidin condensirt. Nach 24 Stunden wurde das Piperidin mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft, der Ester in wenig Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt.

Der Ester siedete bei 172° unter 10 mm Druck und bildete eine hellgelbe Flüssigkeit, die nach zweimonatelangem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Krystalle zeigten nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmp. 62°, übereinstimmend mit dem von Claisen und Matthews[2]) durch eintägiges Erhitzen von Furfurol und Acetessigester mit Essigsäureanhydrid dargestellten Furfurylidenacetessigester (Schmp. 62—62.5°), welchem sie auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen gleich kamen. Der Siedepunkt des Körpers liegt nach Claisen und Matthews bei 188—199° unter 30 mm Druck, zeigt also ziemliche Abweichung von dem oben angegebenen Siedepunkte[3]).

Cinnamylidenacetessigester[4]),

$C_6H_5 . CH : CH . CH : C(CO . CH_3) . CO_2C_2H_5$.

Ein Molekül Zimmtaldehyd (5 g) und ein Molekül Acetessigester (5 g) wurden 48 Stdn. in einer Kältemischung (Durchschnittstemperatur −12°) mit einem Tropfen Piperidin condensirt. Nach Beendigung der Condensation wurde das Piperidin nach Zusatz von wenig

---

[1]) K. Wedomeyer, Diss. Heidelberg 1897.

[2]) Ann. d. Chem. 218, 176.

[3]) Ich halte es für sehr wohl möglich, dass der oben angegebene Siedepunkt (172° bei 10 mm) zu hoch ist, dass der Ester also noch geringe Mengen Verunreinigungen enthielt, zumal da das so siedende Product erst nach langer Zeit fest wurde, während der von Claisen und Matthews erhaltene Ester schon nach kurzer Zeit erstarrte.

[4]) Herz, Diss. Heidelberg 1898, 15.

Aether mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser herausgewaschen, das Oel abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt. Man erhält den Cinnamylidenacetessigester als schwachgelbes dünnflüssiges Oel vom Sdp. 213—214° bei 17 mm Druck in einer Ausbeute von 40 pCt. der theoretischen. Eingehendere Versuche zur Verbesserung der Ausbeute wurden bisher nicht angestellt. Bringt man den Cinnamylidenacetessigester mit einem weiteren Molekül Acetessigester zusammen und lässt das Gemisch bei Zimmertemperatur unter Zusatz von wenig Piperidin stehen, so bildet sich durch Zusammenlagerung der beiden Producte Cinnamylidenbisacetessigester vom Schmp. 160°.

II. *Condensation fetter Aldehyde mit Acetessigester. Aethylidenacetessigester.*

Claisen und Matthews[1]) stellten den Aethylidenacetessigester zuerst durch Condensation eines Gemenges gleicher Moleküle Acetaldehyd und Acetessigester mit Salzsäuregas bei starker Kälte dar.

Anstatt durch Salzsäure kann die Condensation nun auch mit Piperidin, Diäthylamin oder Ammoniak bewerkstelligt werden.

Ein Molekül Acetessigester (130 g) wurde mit einem Molekül Acetaldehyd, Sdp. 21° (48 g statt 44 g), zusammengegeben und bei einer Temperatur von —15 bis —10° durch allmähliches Hinzufügen von 3 g Piperidin während ungefähr 48 Stunden condensirt. Nach dieser Zeit wurde das Piperidin sofort durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser entfernt und das zurückbleibende Oel nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz im Vacuum destillirt. Bei

20 mm	Druck	und	107°
15 »	»	»	101°
11 »	»	»	96°
9 »	»	»	94°

geht der Aethylidenacetessigester als eine leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 75—80 pCt. der Theorie.

An Stelle des Piperidins kann unter sonst gleichen Bedingungen auch Ammoniak zur Condensation verwandt werden. Auf die oben angegebenen Mengen waren etwa 8 g einer 8.5-procentigen alkoholischen Lösung erforderlich, welche unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhungen in die Condensationsmischung allmählich eingetropft wurden. Nach 28 Stunden wurde das Reactionsproduct wie oben verarbeitet. Etwa 140 g (entsprechend 90 pCt.) gingen bei der ersten Fractionirung innerhalb 10° über und gaben 75—80 pCt. reinen Aethylidenacetessigester[2]).

[1]) Ann. d. Chem. 218, 172.

[2]) Ueber die Bedeutung dieses Versuches für den Chemismus der Hydropyridinsynthese von Hantzsch ist in der folgenden Abhandlung berichtet.

Isobutylidenacetessigester.

Der Ester wurde zuerst von Claisen und Matthews dargestellt aus Isobutylaldehyd und Acetessigester durch Condensation mittels Salzsäuregas[1]) und als eine Flüssigkeit vom Sdp. 219—222° und pfefferminzartigem Geruch beschrieben.

Er kann auch dargestellt werden dadurch, dass man Acetessigester (13 g) und Isobutylaldehyd (8 g) zu gleichen Molekülen mengt und unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz bei Temperaturen von —15 bis —10° durch Zusatz von Piperidin (0.2 g) condensirt. Man lässt die Mischung mindestens 24 Stunden bei der angegebenen Temperatur stehen und verarbeitet das Reactionsproduct wie sonst. Der Isobutylidenacetessigester geht bei 12 mm und 118—124° in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. über.

Der Körper bildet sich auch in geringer Menge als Nebenproduct, wenn man 1 Molekül Isobutylaldehyd mit 2 Molekülen Acetessigester zum Isobutylidenbisacetessigester, wie früher beschrieben wurde[2]), bei grosser Kälte condensirt.

Nach den hier gemachten Erfahrungen bildet sich bei sehr niederen Temperaturen zunächst der ungesättigte Körper, an welchen sich dann erst Acetessigester, wenn er im Ueberschuss vorhanden ist, in zweiter Linie unter Bildung des Isobutylidenbisacetessigesters anlagert. Diese Anlagerung scheint bis zu einer von den Versuchsbedingungen abhängigen, bestimmten Grenze vor sich zu gehen, sodass immer etwas Isobutylidenacetessigester dem Bisacetessigester beigemengt bleibt. Thatsächlich findet man, dass bei der Darstellung des Isobutylidenbisacetessigesters stets etwas Isobutylidenacetessigester in dem Condensationsgemisch vorhanden ist.

Dieser Isobutylidenacetessigester wurde bei der oben erwähnten Darstellung des Isobutylidenbisacetessigesters zwar nicht als solcher isolirt, sondern lieferte beim Kochen mit Natronlauge (welches zum Zwecke der Ueberführung des Isobutylidenbisacetessigesters in Methylisopropylcyclohexenon vorgenommen wurde) unter Säurespaltung Essigsäure und Isobutylidenessigester. Soweit der Isobutylidenessigester nicht durch die Natronlauge weiter verseift wurde, findet er sich daher im Vorlaufe bei der Darstellung des Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexenons; er geht im Vacuum zwischen 50—70° über und destillirt unter gewöhnlichem Druck bei 155°.

Der Isobutylidenessigester ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel von kümmelartigem Geruch.

$C_8H_{14}O_2$. Ber. C 67.6, H 9.9.
Gef. » 67.3, » 10.04.

---

[1]) Ann. d. Chem. 218, 174.

[2]) Ann. d. Chem. 288, 323. Vergl. auch E. Jünger, Diss. Heidelberg 1896.

Er addirt Brom entsprechend der in ihm enthaltenen Doppelbindung.

Bei der Verseifung mit 10-procentiger Kalilauge lieferte er eine Säure, vermuthlich die noch unbekannte Isobutylidenessigsäure, welche sich beim Verdunsten aus Aether in feinen Nadeln, Schmp. 65°, abschied. Die erhaltene Menge der Säure reichte indessen zur Analyse nicht aus.

Isoamylidenacetessigester[1]).

Gleiche Moleküle Acetessigester und Isovaleraldehyd wurden genau wie beim Aethylidenacetessigester durch Piperidin condensirt. Der Isoamylidenacetessigester entsteht in guter Ausbeute und siedet unter 9 mm Druck bei 136—138°. Sein spec. Gew. beträgt bei 21.5° 0.9623.

Zum Beweise dafür, dass in dem Körper der Isoamylidenacetessigester vorliegt, wurde er mit einem weiteren Molekül Acetessigester bei Gegenwart geringer Mengen Piperidin condensirt. Es bildeten sich unter Anlagerung des Acetessigesters an den Isoamylidenacetessigester zum Theil Krystalle des Isoamylidenbisacetessigesters[2]) vom Schmp. 132—134° (Schmelzpunkt des reinen Esters 134—135°). Die flüssig gebliebenen Antheile gingen bei 10 mm Druck zwischen 175—177° über, dem Siedepunkte des Methyl-1-isobutyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyclohexenon-5 (Sdp. 175° bei 10 mm), welches aus dem Isoamylidenbisacetessigester unter Wasserabspaltung entstand.

Claisen und Matthews, welche den Isoamylidenacetessigester früher schon durch Condensation mittels Salzsäure darstellten[3]), beschreiben ihn als eine bei 237—241° und gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9612 (15°).

Oenanthylidenacetessigester,

$C_6H_{13}.CH:C(CO.CH_3).CO_2C_2H_5$[4]).

Er wurde aus Oenanthol und Acetessigester dargestellt wie der Aethylidenacetessigester.

Der Siedepunkt dieses Esters liegt bei 145° unter 10 mm Druck. Sein spec. Gew. ist bei 21° 0.9647. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der Theorie.

Auch der Oenanthylidenacetessigester ist befähigt, bei Gegenwart von Piperidin ein Molekül Acetessigester anzulagern. Es wurden hierbei aber keine Krystalle des festen Oenanthylidenbisacetessigesters erhalten, sondern in Folge intramolekularer Wasserabspaltung ein Oel, welches unter 10 mm Druck bei 195—196°, dem Siedepunkte des Methyl-1-hexyl-3-dicarboxäthyl-2,4-cyclohexenons-5[5]), überging.

---

[1]) J. Jacobs, Diss. Heidelberg 1896. [2]) Ann. d. Chem. 288, 332.
[3]) Ann. d. Chem. 218, 174. [4]) J. Jacobs, Diss. Heidelberg 1896.
[5]) Ann. d. Chem. 288, 341.

141. E. Knoevenagel: Ueber den Chemismus der condensirenden Wirkung des Ammoniaks und organischer Amine bei Reactionen zwischen Aldehyden und Acetessigester.

(Eingegangen am 5. April.)

Dass Ammoniak und organische Amine Condensationen der Aldehyde mit Acetessigester bewirken, wurde zuerst von Hantzsch gefunden und dabei ein principieller Unterschied zwischen der Wirkung des Ammoniaks selbst und derjenigen monoalkylirter Ammoniake beobachtet.

Während Hantzsch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Gemenge von Aldehyd und Acetessigester zu seiner allbekannten Synthese dihydrirter Pyridine gelangte, beobachtete er bei der Einwirkung monoalkylirter Amine auf solche Gemenge in vereinzelten Fällen die Bildung stickstofffreier Producte (Alkylidenbisacetessigester), die er damals nur nebensächlich untersuchte.

Seitdem habe ich diese Alkylidenbisacetessigester (Derivate der 1,5-Diketone) in grosser Zahl mit Hilfe mono- und besonders di-alkylirter Amine dargestellt und wegen ihrer leichten Ueberführbarkeit in hydroaromatische Verbindungen genauer untersucht.

Mit der Aufgabe beschäftigt, die Versuchsbedingungen bei dieser Gewinnungsweise der 1,5-Diketone zu verbessern, beobachtete ich auch, dass unter bestimmten Reactionsbedingungen — nämlich bei niederen Temperaturen — sich Aldehyd und Acetessigester unter dem Einfluss alkylirter Amine, und in vielen Fällen auch des Ammoniaks, zu gleichen Molekülen — zu Alkylidenacetessigestern[1]) condensiren lassen.

Aber immer war der Chemismus dieser Reactionen unaufgeklärt bei welchen das Amin die Rolle einer »Contactsubstanz« spielte, indem es scheinbar garnicht an der Reaction theilnahm, und kleine Mengen desselben genügten, grosse Mengen Aldehyd und Acetessigester zu vereinigen.

Um einen tieferen Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, zog ich die Einwirkungsproducte von Ammoniak und Alkylaminen auf Aldehyde an sich (Hydramide, Alkylidenalkylamine und Alkylidenbisalkylamine) und auf Acetessigester an sich (β-Amido-, β-Alkylamido- und β-Dialkylamido-Crotonsäureester) in den Bereich der Untersuchung.

Dabei stiess ich auf die von C. Beyer[2]) mit Hilfe von β-Amidocrotonester, β-Methylamidocrotonester und Aminoacetylaceton durch

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.
[2]) Diese Berichte 24, 1662.

Einwirkung auf Alkylidenacetessigester ausgeführten Dihydropyridinsynthesen, welche eine vielseitige Erweiterung der Hantzsch'schen Synthese bedeuten.

Die Versuche, die ich zunächst nur zum Zwecke der Aufklärung der Wirkung der alkylirten Ammoniake bei der Bildung der 1,5-Diketone und der Alkylidenacetessigester angestellt hatte, wurden dadurch auch ausgedehnt auf die Hantzsch'sche Pyridinsynthese und die ihr von C. Beyer gegebene Form.

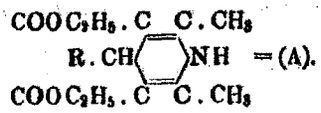
Die beiden Arten der Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und Acetessigester durch Ammoniak und alkylirte Ammoniake, die einmal zu stickstofffreien, das andere Mal zu stickstoffhaltigen Producten führen, werden durch das Ergebniss dieser Versuche mit einander verknüpft.

Wenn die bisher durchgeführten Versuche auch nach manchen Richtungen noch ergänzungsbedürftig sind, so sehe ich mich doch dazu veranlasst, schon jetzt zu veröffentlichen, was bisher ermittelt wurde, da die Arbeiten soweit gekommen sind, dass sie mit denen anderer Forscher, die noch jetzt über den Gegenstand weiter arbeiten, in gewisser Weise zusammenlaufen: nämlich mit den Additionsreactionen organischer Basen an Benzalmalonester und Furfuralmalonester von J. Goldstein[1]), mit den von J. Tambor und F. Wildi[2]) bewerkstelligten Anlagerungen der Amine an Benzalacetophenon, welche den ersterwähnten analog sind, und insbesondere mit den Anlagerungsreactionen des Acetessigesters und Analoger an Alkylidenaminbasen von R. Schiff und C. Bertini[3]).

Die hier und von mir früher mitgetheilten Versuche lassen gemeinsam mit denen, welche seiner Zeit von Hantzsch und von C. Beyer angestellt wurden, kurz folgende Reactionsgesetze (Bestätigung durch weitere ergänzende Versuche vorbehalten) beim Zusammentreffen von Ammoniak und Aminbasen mit Aldehyden und Acetessigester oder deren Condensationsproducte erkennen:

I.

Es entstehen stickstoffhaltige Producte (Dihydropyridinderivate).



= (A).

[1]) Diese Berichte 28, 1450; 29, 813.
[2]) Diese Berichte 31, 349.
[3]) Diese Berichte 30, 501; 31, 205.

1. Wenn Aldehyd, Acetessigester und freies Ammoniak auf einander einwirken:

$$2\,COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CHO + NH_3 = 3\,H_2O + (A)$$

(Hantzsch's Dihydropyridinsynthese)[1]).

2. Wenn Aldehydammoniak auf Acetessigester einwirkt:

$$2\,COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CH(OH) . NH_2 = 3\,H_2O + (A)$$

(Hantzsch's Dihydropyridinsynthese [1])), oder wenn Hydramide (Trialkylidenbisamine) auf Acetessigester reagiren:

$$6\,COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + (R . CH)_3N_2 + NH_3 = 6\,H_2O + 3(A).$$

Dabei muss naturgemäss noch ein Molekül Ammoniak mitwirken.

3. Aus Aldehyd und β-Amidocrotonsäureester [1]):

$$2\,COOC_2H_5 . CH : C(NH_2) . CH_3 + R . CHO = H_2O + NH_3 + (A).$$

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Gemenge von Alkylidenacetessigester [2]) und Acetessigester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . \underset{\substack{\cdot\cdot \\ R . CH}}{C} . CO . CH_3 + NH_3 + COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = 2\,H_2O + (A). \end{array}$$

5. Durch Einwirkung von Alkylidenacetessigester auf β-Amido- oder β Monoalkylamido-Crotonsäureester [3]):

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . \underset{\substack{\cdot\cdot \\ R . CH}}{C} . CO . CH_3 + COOC_2H_5 . CH : C(NH_2) . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = H_2O + (A). \end{array}$$

II.

Es entstehen stickstofffreie Producte, und zwar bilden sich — bei höheren Temperaturen — Alkylidenbisacetessigester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . \underset{\substack{\cdot \\ R . CH}}{CH} . CO . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad = (B), \\ COOC_2H_5 . \underset{\substack{\cdot \\ CH}}{CH} . CO . CH_3 \end{array}$$

bei niederen Temperaturen Alkylidenacetessigester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . \underset{\substack{\cdot\cdot \\ R . CH}}{C} . CO . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad = (D). \end{array}$$

---

[1]) Nur bei sehr niedrigen Temperaturen entstehen stickstofffreie Producte, Alkylidenacetessigester.

[2]) Bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf Derivate von 1,5-Diketonen, Condensationsproducte, die aus 1 Molekül Aldehyd und 2 Molekülen Acetessigester hervorgehen, wodurch in vielen Fällen ebenfalls Dihydropyridinderivate entstehen, vergl. die Literatur unter Ann. d. Chem. 288, 348.

[3]) Das ist die C. Beyer'sche Form der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese, welche in dieser Gestalt auch auf Ammoniakderivate der 1,3-Diketone ausgedehnt werden kann und zudem auch am Stickstoff alkylirte Dihydropyridinderivate (mittels Alkylamidocrotonsäureester und Analoger) darzustellen erlaubt.

1. Aus Gemengen von Aldehyd und Acetessigester unter der Einwirkung von Monoalkyl- oder Dialkyl-Aminen (bei niederen Temperaturen auch von Ammoniak):

$$2\,COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CHO = H_2O + (B)$$
$$COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CHO = H_2O + (D).$$

2. Aus Alkylidenbisdialkylaminen und Acetessigester [1]):

$$2\,COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CH : (NR_2)_2 = 2\,NHR_2 + (B)$$
$$COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 + R . CH : (NR_2)_2 = 2\,NHR_2 + (D).$$

3. Wenn Aldehyde und β-Dialkylamidocrotonsäureester auf einander einwirken [2]):

$$2\,COOC_2H_5 . CH : C(NR_2) . CH_3 + R . CHO + H_2O = 2\,NHR_2 + (B)$$
$$COOC_2H_5 . CH : C(NR_2) . CH_3 + R . CHO = NHR_2 + (D).$$

4. Aus Alkylidenacetessigester und Acetessigester entstehen, unter dem Einfluss von Alkylaminen und Dialkylaminen, Alkylidenbisacetessigester [3]):

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 . C . CO . CH_3 \\ \vdots \\ R . CH \end{matrix} + COOC_2H_5 . CH_2 . CO . CH_3 = (B).$$

---

[1]) Hierher gehörten auch Versuche, Alkylidenmonoalkylamine auf Acetessigester einwirken zu lassen, wobei nach R. Schiff und C. Bertini (l. c.), wie es scheint, ziemlich allgemein Zusammenlagerungsproducte entstehen, welche indessen ihrerseits, soviel ich weiss, in ihrem Verhalten gegen ein weiteres Molekül Acetessigester noch nicht untersucht wurden. Derartige Versuche habe ich bisher nicht angestellt, um nicht in das Arbeitsgebiet von R. Schiff einzugreifen. Nicht unerwähnt lassen möchte ich die gelegentliche Beobachtung, dass Salicylidenanilin und Benzoylessigester, in molekularen Mengen gemischt, nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrten, die nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure sich als stickstofffrei erwies, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 130°, dem Schmelzpunkt des Benzoylcumarins, schmolzen.

[2]) Aus Aldehyden und β-Amidocrotonsäureester entstehen bei sehr niedrigen Temperaturen ebenfalls stickstofffreie Körper, Alkylidenacetessigester. Das Gleiche wird voraussichtlich eintreten, wenn β-Alkylamidocrotonester auf Aldehyde bei sehr niedrigen Temperaturen einwirken; Versuche wurden indessen in dieser Richtung noch nicht angestellt. Ebenso bleibt noch zu entscheiden, ob bei höheren Temperaturen in diesem Falle stickstofffreie oder stickstoffhaltige Producte gebildet werden.

[3]) Ob bei dieser Reaction die Schiff'schen Körper eine Rolle spielen, oder ob sich die alkylirten Amine mit dem Acetessigester zunächst zu alkylirten β-Amidocrotonsäureestern vereinigen und diese dann weiter wirken, müssen künftige Versuche entscheiden. Sofern es sich dabei um Monoalkylamine handelt, neige ich der Ansicht zu, dass sich Schiff'sche Körper bilden, da im anderen Falle (wenn β-Monoalkylamidocrotonsäureester gebildet würde), nach der Reaction unter I. 5. Dihydropyridinderivate entstehen würden. Freilich sind an Stickstoff alkylirte Hydropyridine nach dieser Reaction noch in zu geringer Zahl dargestellt worden, um daraus endgültige Schlüsse ziehen zu können.

Bemerkt sei noch, dass diese Zusammenlagerung von Alkylidenacetessigester und Acetessigester bei sehr niedrigen Temperaturen schwer oder garnicht stattfindet.

5. Beim Zusammenbringen von Alkylidenacetessigester mit β-Dialkylamidocrotonsäureester werden Alkylidenbisacetessigester gebildet:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CO.CH_3 \\ \quad R.\overset{\cdot\cdot}{C}H \end{array} + \begin{array}{l} COOC_2H_5.CH:\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ \qquad\qquad \overset{\cdot\cdot}{N}R_2 \end{array} + H_2O = NHR_2 + (B).$$

Experimenteller Theil.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, aus denen obige Sätze grösstentheils gefolgert wurden, sind bis jetzt vorwiegend nur in der Benzaldehydreihe angestellt und zumeist von A. Stang mitbearbeitet. Der Uebersichtlichkeit halber lasse ich sie unter den oben gebrauchten Ziffern folgen.

I. 1.

Die hierher gehörigen Versuche sind bekannt als Hantzsch's Dihydropyridinsynthese; weiterer Versuche bedurfte es hier nicht.

I. 2.

Hierzu wurden Versuche nur soweit ausgeführt, als sie die Trialkylidenbisamine betrafen:

a) Ein Gemenge von 1 Mol. Hydrobenzamid (1.6 g) in wenig Alkohol gelöst, 5 Mol. Acetessigester (4 g anstatt 3.5 g) und 1 Mol. β-Amidocrotonsäureester (1 g anstatt 0.7 g) (der dazu diente, das dritte, zur Reaction nöthige Molekül Ammoniak zu liefern) wurde 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der gebildete Krystallbrei wurde abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle erwiesen sich durch ihren Stickstoffgehalt und den Schmelzpunkt von 157° als Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester. Die Ausbeute betrug 3 g (ca. 55 pCt. der Theorie).

b) Als der gleiche Versuch bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wurde, war er nach einer Stunde schon beendigt und gab 4.5 g (ca. 80 pCt. der Theorie) des unter a) erhaltenen Körpers.

I. 3.

a) 1 Mol. Benzaldehyd (2 g) und 2 Mol. β-Amidocrotonsäureester (5 g anstatt 4.9 g) wurden durch mässiges Erwärmen zur Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden begann Krystallabscheidung; nach 48 Stunden wurde die Masse abgepresst, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 157°, und die Analyse ergab bei diesem seiner Zeit zuerst angestellten Versuche Zahlen, welche auf dem Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester stimmten.

$C_{19}H_{23}O_4N$. Ber. C 69.45, H 7.23, N 4.30.
Gef. » 69.07, » 7.00, » 4.41.

b) Die Ausbeute bei vorigem Versuche war sehr gering; sie wurde aber fast quantitativ, als der gleiche Versuch bei Wasserbadtemperatur angestellt wurde. Beim Erhitzen fand deutliche Ammoniakentwickelung statt.

c) Bei diesem Versuche wurde das eine Molekül β-Amidocrotonsäureester durch Acetessigester ersetzt, sodass 1 Mol. Benzaldehyd (2 g) mit 1 Mol.

β-Amidocrotonsäureester (2.5 g) und 1 Mol. Acetessigester (2.5 g) eine Stunde im Wasserbade erhitzt wurde. Die Ausbeute an Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester betrug alsdann 85 pCt. der Theorie.

I. 4.

Nach einem vorläufigen Versuche von H. Vieth[1]) sollte bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzalacetessigester und Acetessigester ein stickstofffreier Körper, der Benzylidenbisacetessigester vom Schmp. 152° entstehen. Nach einem später im Zusammenhange mit der vorliegenden Arbeit wiederholten Versuche beruht jene Angabe auf einem Irrthum. (Offenbar trug eine missglückte qualitative Stickstoffprobe Schuld daran.)

Es entsteht dabei nämlich ein stickstoffhaltiger Körper, der Phenyldihydrolutidincarbonsäureester, dessen Schmelzpunkt nur wenig höher, bei 157° liegt.

Der Versuch wurde so wiederholt, dass gleiche Moleküle Benzalacetessigester (in wenig Alkohol gelöst) und Acetessigester gemengt wurden und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich der Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester in farblosen Krystallen abgeschieden, von denen in diesem Falle, um jede Möglichkeit eines Irrthums zu beseitigen, nach Dumas' Methode eine quantitative Stickstoffbestimmung ausgeführt wurde.

$C_{19}H_{23}O_4N$. Ber. N 4.30. Gef. N 4.20.

I. 5.

Hierher gehören die von C. Beyer aufgefundenen und nach seinem Tode durch L. Claisen veröffentlichten[2]) Beobachtungen, dass Alkyliden- (Aethyliden-, Benzyliden-) Acetessigester mit β-Aminocrotonsäureester, sowie mit den analogen Aminoproducten der 1.3-Diketone (dem Aminoacetylaceton, dem Aminobenzoylaceton und dem Methylaminobenzoylaceton) sich zu Dihydropyridinderivaten zu vereinigen vermögen.

An dieser Stelle möge es genügen, wenn ich den von C. Beyer wie es scheint schon durchgeführten, aber am angegebenen Orte nur angedeuteten Versuch der Bildung von Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester, durch Einwirkung von β-Aminocrotonsäureester auf Benzalacetessigester, genauer beschreibe.

Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur und bei Wasserbadtemperatur ausgeführt.

a) 1 Molekül (5 g) Benzalacetessigester (in wenig Alkohol gelöst) und 1 Molekül Amidocrotonsäureester (3.2 g) wurden gemischt und gaben bei Zimmertemperatur nach 48 Stunden 5.7 g Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester in einer Ausbeute von ca. 75 pCt.

[1]) Dissertation Heidelberg 1893. Vergl. auch Ann. d. Chem. 281, 77.
[2]) Diese Berichte 24, 1662.

b) Auf dem Wasserbade ging dieselbe Reaction schon im Laufe einer Stunde vor sich und lieferte eine gleich gute Ausbeute.

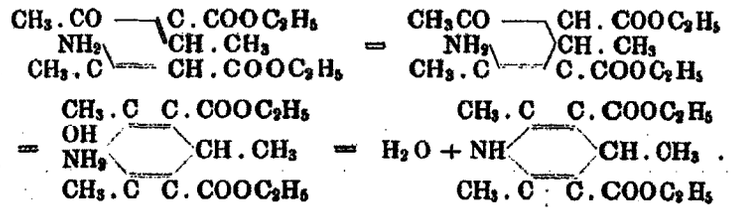
Schon C. Beyer sprach die Vermuthung aus, dass diese Processe auch der Hantzsch'schen Pyridinsynthese, welche sich des Aldehydammoniaks bedient, zu Grunde liegen, dass also z. B. bei der Einwirkung von 1 Molekül Aldehydammoniak auf 2 Moleküle Acetessigester zunächst Bildung von Aethylidenacetessigester stattfände.

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + CH_3 . CH < \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$$
$$= H_2O + NH_3 + {}^{1)}\, CH_3 . CO . \underset{\underset{CH . CH_3}{\vdots}}{C} . COOC_2H_5$$

Das frei gewordene Ammoniak sollte dann mit dem zweiten Molekül Acetessigester zum β-Amidocrotonsäureester zusammentreten,

$$CH_3 . \underset{\underset{OH}{\vdots}}{C} = CH . COOC_2H_5 + NH_3 = H_2O + CH_3 . \underset{\underset{NH_2}{\vdots}}{C} = CH . COOC_2H_5,$$

und aus Aethylidenacetessigester und β-Amidocrotonsäureester sollte schliesslich der Dihydrocollidindicarbonsäureester in folgenden Phasen entstehen:



Für diese C. Beyer'sche Annahme konnte ich einige Wahrscheinlichkeitsbeweise erbringen:

Schon Hantzsch beobachtete[2]) bei der Gewinnung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters das Auftreten eines Körpers, dessen Dämpfe stechend rochen und zu Thränen reizten, und schloss daraus auf die Bildung geringer Mengen Crotonaldehyd. Später sprach C. Beyer

---

[1]) Durch Wasserabspaltung allein sollte aus Aldehydammoniak und Acetessigester der Körper

$$CH_3 . CO . \underset{\underset{CH_3 . CH . NH_2}{\vdots}}{CH} . COOC_2H_5$$

entstehen können, welcher als Anlagerungsproduct von Ammoniak an Aethylidenacetessigester aufgefasst werden könnte, und welcher analog wäre dem oben erwähnten Goldstein'schen Additionsproducte von Anilinbasen an Benzalmalonester, sowie denen von Acetessigester an Benzalanilin, welche R. Schiff und Bertini erhielten.

[2]) Ann. d. Chem. 215, 8.

die Vermuthung aus, der stechende Geruch rühre von Aethylidenacetessigester her. Diese Ansicht stützte er, indem er zeigte, dass thatsächlich Aethylidenacetessigester sich mit β-Amidocrotonsäureester zu Dihydrocollidindicarbonsäureester zu vereinigen vermag.

Ein directer Beweis für das Auftreten des Aethylidenacetessigesters bei der Hantzsch'schen Synthese ist indess auf diese Weise nicht zu erbringen.

Nun beobachtete ich, dass bei einem Versuche, bei welchem gleiche Moleküle Benzaldehyd (4.2 g) und β-Amidocrotonsäureester (5 g) bei starker Kälte (— 15° bis — 5°) in Reaction gebracht wurden, nach 4 Tagen Krystalle (ungefähr 1 g) sich abschieden, welche stickstofffrei waren und sich mit Benzalacetessigester durch den Schmelzpunkt (61°) und sonstige Eigenschaften identificiren liessen.

Wurde dagegen der gleiche Versuch bei Zimmertemperatur anstatt in Kältemischung ausgeführt, so bildeten sich bei dreitägigem Stehen stickstoffhaltige Krystalle des Phenyldihydrolutidindicarbonsäureesters vom Schmp. 157°.

Diese Versuchsresultate legten die Möglichkeit nahe, auch bei der Hantzsch'schen Hydropyridinsynthese aus Aldehydammoniak und Acetessigester, die intermediäre Bildung von Alkylidenacetessigester nachzuweisen, wenn nur die Reactionstemperatur niedrig genug gewählt würde.

Der Versuch bestätigte diese Vermuthung in der That: Lässt man 1 Molekül fein gepulvertes Aldehydammoniak mit 2 Molekülen Acetessigester bei Temperaturen zwischen — 15 und — 8° 3 bis 4 Tage auf einander einwirken, und wäscht sofort nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung das Reactionsproduct mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Eisstückchen und dann mit Wasser, so gelingt es bei der nachfolgenden fractionirten Destillation des Oeles im Vacuum, neben viel zurückgewonnenem Acetessigester, ca. 5 pCt. Aethylidenacetessigester zu isoliren. Erkannt wurde dieser Ester, ausser an seinem Siedepunkt und scharfen, stechenden Geruch, durch seine glatte Umsetzung mit β-Amidocrotonester, mit welchem er bei 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade zu Dihydrocollidindicarbonsäureester sich umsetzte.

Dass die Ausbeute an Aethylidenacetessigester bei dieser Versuchsanordnung so schlecht ist, liegt einmal daran, dass das Aldehydammoniak bei der niedrigen Temperatur sich in Acetessigester nur theilweise und langsam löst, und zweitens daran, dass selbst bei so niedrigen Temperaturen (wenigstens in der Acetaldehydreihe) die Bildung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters aus dem primär entstehenden Aethylidenacetessigester und dem Amidocrotonester nicht

völlig hintanzuhalten ist. Bei obigem Versuche bildeten sich ca. 10 pCt. Dihydrocollidindicarbonsäureester.

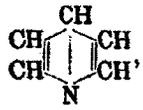
Lässt man reinen Aethylidenacetessigester mit einer ätherischen Lösung des β-Amidocrotonesters bei der gleichen niederen Temperatur die gleiche Zeit auf einander einwirken, so bilden sich ca. 25 pCt. Dihydrocollidindicarbonester.

Dass geringe Mengen Ammoniak (ca. $^1/_{20}$ Molekül) gleiche Moleküle Acetaldehyd und Acetessigester fast quantitativ in Aethylidenacetessigester überführen, ist bereits in der vorangehenden Abhandlung »über eine Darstellungsweise der Alkylidenacetessigester« nachgewiesen.

Damit ist gezeigt, dass selbst bei niederen Temperaturen das Aldehydammoniak den Aldehydrest — wenigstens zum Theil — auf den Acetessigester überträgt unter Bildung von Alkylidenacetessigester. Das dabei frei werdende Ammoniak wird sich alsdann mit dem Acetessigester zu β-Amidocrotonsäureester vereinigen, wie immer, wenn Ammoniak und Acetessigester zusammentreten.

Es ist dadurch in hohem Maasse wahrscheinlich geworden, dass die Hantzsch'sche Dihydropyridinsynthese thatsächlich in der weiter oben von mir im Sinne C. Beyer's formulirten Weise verläuft.

Wenn aber die Synthese von Hantzsch diesen Verlauf nimmt, so geräth damit eine der letzten und vornehmlichsten Stützen, welche von vielen für die Pyridinformel von Riedel,



in der Bildung des Dihydrocollidindicarbonesters aus Aldehydammoniak und Acetessigester erblickt wurde, eine Auffassung, die als bevorzugte auch in der neuesten Auflage des Handbuches von F. Beilstein (1897) vertreten ist, in's Schwanken.

II. 1.

Betreffs der hierher gehörigen Versuche, welche zeigen, dass Gemenge von Aldehyden und Acetessigester sich unter dem Einfluss von Alkylaminen oder Dialkylaminen und manchmal auch des Ammoniaks zu stickstofffreien Producten (Alkylidenacetessigestern und Alkylidenbisacetessigestern) vereinigen, verweise ich auf die Beobachtung von Hantzsch[1]) und auf meine früheren Arbeiten über 1.5-Diketone[2]), und über eine Darstellungsweise des Benzylidenacetessigesters[3]).

---

[1]) Diese Berichte 18, 2585.

[2]) Diese Berichte 26, 1085; Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 322.

[3]) Diese Berichte 29, 172; vergl. auch die vorhergehende Abhandlung »über eine Darstellungsweise der Alkylidenacetessigester«.

II. 2.

Schon früher[1]) sprach ich die Vermuthung aus, dass der Chemismus der condensirenden Wirkung der Amine bei der Bildung der 1.5-Diketone und der Alkylidenacetessigester aus Aldehyden und Acetessigester (nach II 1) seine Erklärung fände in der Einwirkung der zunächst entstehenden Alkylidenalkylamine oder Alkylidenbisalkylamine auf Acetessigester.

Diese Anschauung wird durch die vorliegende Arbeit nach mancher anderen Richtung erweitert, sodass die Frage nach dem Chemismus der Wirkung der Amine bei Reactionen nach II 1 schliesslich darauf hinausläuft: Reagiren die Amine unter den jeweiligen Versuchsbedingungen und in den speciellen Fällen zunächst leichter mit den Aldehyden oder mit dem Acetessigester, eine Frage, die auf thermodynamischem Wege wahrscheinlich leicht zu lösen sein wird.

Die Versuche, auf welche sich die zuerst ausschliesslich ausgesprochene Anschauung stützt, werden von diesem Wandel in der Auffassung nicht berührt; es sind folgende:

a) 1 Molekül Benzylidenbispiperidin (5.1 g), in wenig Alkohol gelöst, wurde mit 2 Molekülen Acetessigester (5 g) gemischt und drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es bildeten sich 3.8 g Benzylidenbisacetessigester (Schmp. 145—146°; nach dem Umkrystallisiren 152°).

b) 2 Moleküle Acetessigester (5 g) wurden mit $^{19}/_{20}$ Molekülen Benzaldehyd (2 g) und $^{1}/_{20}$ Molekül Benzylidenbispiperidin (0.3 g), in wenig Alkohol gelöst, zusammengebracht und bei Zimmertemperatur 2—3 Tage stehen gelassen. Die ganze Masse erstarrt zu einem festen Krystallkuchen von Benzylidenbisacetessigester. Ausbeute fast quantitativ.

c) 1 Molekül Acetessigester (2.5 g) wurde mit 1 Molekül Benzylidenbispiperidin (5 g), nach dem Lösen in etwas Alkohol, in Kältemischung zusammengegeben und 4 Tage bei einer Temperatur von —15° bis höchstens 0° stehen gelassen. Nach und nach erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Benzylidenacetessigesters (Schmp. 61°) zeigt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

II. 3.

a) 1 Molekül Benzaldehyd (1.4 g) und 2 Moleküle β-Piperidocrotonsäureester[2]) (5 g anstatt 5.2 g) wurden gemengt und bei Zimmertemperatur 3—4 Tage

[1]) Diese Berichte 29, 172; vergl. auch die vorhergehende Abhandlung »über eine Darstellungsweise der Alkylidenacetessigester«.

[2]) Der noch nicht bekannte β-Piperidocrotonsäureester wurde durch Mischen gleicher Moleküle Piperidin (16 g) und Acetessigester (25 g) bereitet. Dabei findet unter Wasserabscheidung ziemlich starke Erwärmung statt. Nach etwa 3 Stunden lässt sich das Wasser von dem Oel abheben. Das Oel wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum destillirt. Es geht quantitativ und gleich beim ersten Mal constant unter 15 mm bei 169° über. Es ist ein dickliches Oel von schwach-gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, welches auch in Kältemischungen nicht fest wird.

$C_{11}H_{19}O_2N$. Ber. C 67.00, H 9.64, N 7.10.
Gef. » 66.82, » 9.84, » 7.00.

stehen gelassen. Es schied sich ein Krystallbrei von Benzylidenbisacetessigester ab, freilich nur in einer Ausbeute von etwas über 1 g.

b) Ein Versuch, die Ausbeute analog dem Versuch I 3 b zu erhöhen, dadurch, dass die Condensation bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wurde, hatte hier keinen Erfolg. Es entstanden vielmehr ölige Producte in Folge tiefer greifender Reactionen. Beide Versuche wurden seiner Zeit ausgeführt, ohne dass die nach der Reactionsgleichung erforderliche Menge Wasser hinzugefügt wurde. Der Misserfolg wird daher, zum Theil wenigstens, darauf zurückzuführen sein.

c) Der Versuch wurde wie der unter a) beschriebene ausgeführt, nur wurden auf 1 Molekül Benzaldehyd nicht 2 Moleküle β-Piperidoacetessigester, sondern anstatt dessen 1½ Molekülo Acetessigester und ½ Molekül β-Piperidoacetessigester angewandt und bei Zimmertemperatur condensirt. Nach viertägigem Stehen wurde der Benzylidenbisacetessigester in nahezu berechneter Ausbeute erhalten.

d) 1 Molekül Benzaldehyd (2.5 g anstatt 2.7 g) und 1 Molekül β-Piperidoacetessigester (5 g) wurde in Kältemischung zusammengegeben und 4 Tage bei einer Temperatur von —15° bis —5° stehen gelassen. Es schied sich Benzalacetessigester vom Schmp. 61° ab. Ausbeute nur ca. 1 g.

e) Der Versuch d) verlief mit ca. 75 pCt. Ausbeute (4 g), als unter sonst gleichen Verhältnissen, ein Gemisch von 1 Molekül Benzaldehyd (2.5 g) mit $^1/_{10}$ Molekül β-Piperidocrotonsäureester (0.5 g) und $^9/_{10}$ Molekülen Acetessigester (2.8 g) in Reaction versetzt wurden.

II. 4.

Hierher gehörige Versuche wurden schon früher verschiedentlich ausgeführt[1]).

II. 5.

1 Molekül Benzalacetessigester (5 g) in wenig Aether gelöst und 1 Molekül β-Piperidoacetessigester (4.8 g anstatt 4.3 g) gaben bei Zimmertemperatur innerhalb drei Tagen 7 g (90 pCt. der Theorie) eines Körpers, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich als stickstofffrei erwies und bei 152° schmolz. Der Benzylidenbisacetessigester kann in diesem Falle nur unter Mitwirkung von Wasser entstanden sein, welches freilich nicht besonders zugefügt war; andererseits waren die benutzten Reagentien aber auch nicht besonders von Wasser befreit. Wie der Versuch bei Ausführung mit vollständig trocknen Materialien ausfällt, ist noch nicht ermittelt worden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. **281**, 76. Ueber Zusammenlagerung analoger Körper durch organische Basen, daselbst S. 32; ebenso die vorhergehende Abhandlung über Alkylidenacetessigester.

142. J. Bertram und E. Gildemeister: Zur Rhodinolfrage.

(Eingegangen am 2. April.)

Hr. Prof. Th. Poleck[1]) hat vor einiger Zeit gegen uns den Vorwurf erhoben, wir hätten den von ihm und Eckart dem flüssigen Bestandtheil des Rosenöls beigelegten Namen »Rhodinol« unberechtigter Weise durch die Bezeichnung »Geraniol« ersetzt. Darauf entgegnen wir Folgendes:

Die Widersprüche zwischen den Angaben Eckart's und denen anderer Forscher (Markownikoff und Reformatsky, Monnet und Barbier) veranlassten uns im Jahre 1894 zu einer nochmaligen Untersuchung des Rosenöls[2]). Wir fanden dabei, dass Eckart's »Rhodinol« keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge ist. Wir isolirten aus diesem Gemenge einen primären Alkohol und zeigten, dass derselbe identisch ist mit dem von Jacobsen im Jahre 1870 im türkischen Geraniumöl (Palmarosa-Oel) entdeckten Geraniol, $C_{10}H_{18}O$.

Das Geraniol war damals längst in allen Lehr- und Hand-Büchern der organischen Chemie beschrieben; Semmler's schöne Arbeiten über die Constitution dieses Alkohols waren z. Th. bereits veröffentlicht, deshalb konnten wir den von uns isolirten Bestandtheil des »Rhodinols« nicht anders als Geraniol nennen.

Durch die Arbeiten von Tiemann und Schmidt und von Barbier und Bouveault wurde bald darauf als zweiter Bestandtheil des »Rhodinols« ein Alkohol, $C_{10}H_{20}O$, ermittelt, der nach Tiemann und Schmidt mit dem von Dodge durch Reduction des Citronellals erhaltenen Citronellol identisch ist.

Eckart's »Rhodinol« ist ein Gemenge von etwa 70 pCt. Geraniol, 20 pCt. Citronellol und 10 pCt. nicht alkoholischen Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung. Von einer Identität des Eckart'schen »Rhodinols« mit dem Geraniol kann also nicht wohl die Rede sein.

Eckart hat den flüssigen Theil des Rosenöls nur deshalb mit dem neuen Namen »Rhodinol« bezeichnet, weil er ihn für einen einheitlichen, vom Geraniol verschiedenen Alkohol ansah. Dies geht u. A. daraus hervor, dass er dem »Rhodinol« eine andere Constitutionsformel zuschreibt als dem Geraniol[3]).

Wir beschränken uns auf diese kurze Erwiderung und verweisen im Uebrigen auf unsere früheren Erörterungen des Gegenstandes[4]).

Leipzig, Laboratorium von Schimmel & Co.

---

[1]) Diese Berichte 31, 29. [2]) Journ. prakt. Chem. N. F. 49, 185.
[3]) Arch. d. Pharm. 229, 388.
[4]) Journ. prakt. Chem. N. F. 53, 235 und 56, 513.

143. J. J. A. Wys: Zur Jod-Additionsmethode.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich zu beweisen versucht, dass in der Hübl'schen Lösung die unterjodige Säure der addirende Körper ist, und dass die Zersetzung beim Aufbewahren dieser Lösung auf eine Oxydation des Alkohols durch diese Säure zurückzuführen ist.

Zur Verbesserung dieser Methode könnte man nun daran denken, die unterjodige Säure selbst zu gebrauchen. Wenn nicht schon ihre Darstellung und die Aufbewahrung ihrer Lösung sehr erhebliche Schwierigkeiten ergeben würden, so muss doch der Umstand, dass sie sich immer nach der Gleichung

$$5\,HJO = HJO_3 + 2\,H_2O + 4\,J$$

langsam umsetzt, ihrer Verwendung entgegenstehen; denn diese Umsetzung würde zwar den Titer der Lösung nicht beeinflussen; die Fähigkeit zur Addition muss aber mit der unterjodigen Säure verschwinden. — In der Hübl'schen Lösung wird dieser Jodsäurebildung eine Grenze gestellt durch die Salzsäure, die nach der Gleichung

$$HJO_3 + 4\,J + 5\,HCl = 5\,JCl + 3\,H_2O$$

die Jodsäure wieder zu Jodchlorid, und unter Mitwirkung des Wassers

$$JCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + HJO$$

zu unterjodiger Säure zurückführt.

Man wird also am besten thun, die Möglichkeit dieser Zurückführung beizubehalten, und also nicht unterjodige Säure, sondern Jodchlorid verwenden. Es wird dann natürlich sogleich nothwendig, ein Lösungsmittel zu benutzen, das genügend Wasser enthalten kann, um den grössten Theil des Jodchlorids zu zersetzen.

Nun kann man, wie in der Hübl'schen Lösung, nicht von Jodchlorid selber ausgehen, sondern auch dieses durch eine Gleichgewichtsreaction entstehen lassen; es hat dies aber keinen Vortheil.

Weiter soll man, damit eine Lösung, deren Titer so constant als möglich sei, erhalten wird, ein Lösungsmittel wählen, dass von der unterjodigen Säure nicht oder nur schwer oxydirt wird.

Ich erhielt gute Resultate mit einer Lösung von Jodchlorid in 95-procentiger Essigsäure. Man stellt sie am besten dar, indem man 13 g Jod in 1 L Essigsäure löst, den Titer dieser Lösung bestimmt und langsam einen durch Waschen von Salzsäure befreiten Chlorstrom hindurchführt, bis der Titer verdoppelt ist. Nach einiger Uebung lässt sich dieser Punkt an dem Farbenumschlag leicht genau treffen.

---

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, Heft 13.

Name des Oeles	Titer der Lösung	Ueberschuss in pCt. der Totalmenge	Einwirkungsdauer		Jodzahl
			Stunden	Minuten	
Leinöl [1])	48.18	68	4	—	180.91 (Hübl)
	48.61	57	—	5	181.58
	48.61	57	—	7	182.25
	48.61	57	—	10	182.17
Leberthran [2])	48.18	61	4	—	160.64 (Hübl)
	49.22	47	—	5	164.79
	47.06	52	—	7	165.74 [9])
	56.27	65	—	8	166.51
	51.25	62	—	9	166.23
Maisöl [3])	46.47	68	4	—	124.87 (Hübl)
	49.22	65	—	3	127.55
	51.25	64	—	6	128.56
	47.06	63	—	7	128.38
Mohnöl [4])	46.47	69	4	—	119.36 (Hübl)
	49.22	69	—	3	119.66
	47.06	57	—	7	119.67
Sonnenblumenöl [5])	46.47	70	4	—	117.81 (Hübl)
	49.22	69	—	3	118.92
	47.06	63	—	7	119.01
Sesamöl [6])	46.47	69	4	—	110.35 (Hübl)
	56.27	68	—	5	111.87
	47.06	57	—	7	111.75
Cottonöl [7])	46.47	68	4	—	108.76 (Hübl)
	49.22	59	—	3	110.07
	47.06	59	—	7	109.83
Rüböl [3])	48.18	68	4	—	102.96 (Hübl)
	49.22	65	—	3	103.08
	47.06	61	—	7	103.33
Erdnussöl [8])	48.18	74	4	—	87.26 (Hübl)
	47.09	70	—	2	86.89
	47.09	70	—	3	87.13
	47.09	70	—	5	87.25
Olivenöl [3])	46.47	70	4	—	83.27 (Hübl)
	49.22	70	—	3	84.39
	47.06	70	—	7	84.45

[1]) Aus Russischem Samen gepresst. [2]) Reiner, fast farbloser Dampfthran. [3]) Aus dem Handel. [4]) Aus Holländischem Samen gepresst; 2½ Jahr alt, in gut verschlossener Flasche aufbewahrt. [5]) Aus Holländisch. Samen gepresst. [6]) Aus Engl.-Indisch. Samen gepresst. [7]) Aus Egyptischem Samen gepresst. [8]) Aus Cayor-Nüssen gepresst. [9]) Bei sämmtlichen Versuchen trübt sich die Mischung; grösserer Chloroform-Zusatz hebt diese Trübung nicht auf.

Eine solche Lösung zeigte sofort nach der Herstellung einen Titer von 56.46 (ccm $^1/_{10}$ Normal-Hyposulfit pro 25 ccm der Lösung); nach 4 × 24 Stunden 56.28, und nach weiteren 3 × 24 Stunden 56.27. Sie ist also noch weit constanter, als die Waller'sche Lösung.

Mit dieser Lösung arbeitet man ganz wie mit der Hübl'schen. Nur braucht man beim Titriren weniger Jodkalium zuzusetzen (10 ccm 10-procentiger Lösung genügen). Vorstehende Tabelle giebt die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen. Bei jedem Oele ist auch die Hübl'sche Jodzahl angeführt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass für die Oele mit niedriger Jodzahl die Addition beim angeführten Ueberschuss in 3—4 Minuten beendet ist. Bei den Oelen mit höherer Jodzahl geschieht sie langsamer. Nimmt man nicht allzu viel Oel, so werden 10 Minuten immer genügen.

Die erhaltenen Jodzahlen desselben Oeles zeigen eine genauere Uebereinstimmung, als sie gewöhnlich nach Hübl's Methode erzielt wird.

Die Zahlen sind fast alle etwas höher, als die Hübl'schen. Zur Controlle, ob diese Zahlen die richtigeren sein könnten, habe ich einen Versuch mit Allylalkohol, den ich speciell hierfür gereinigt hatte, angestellt. Die theoretische Jodzahl ist 435 (Atomgewicht J = 124.75). Lewkowitsch[1]) erhielt nach Hübl's Methode mit diesem Alkohol Zahlen von 349—376. Ich fand mittels einer 2 Tage alten Hübl'schen Lösung bei 75 pCt. Ueberschuss und 20 Stunden Einwirkung 425, und mit Jodchlorid in Essigsäure bei einem Ueberschuss von gleichfalls 75 pCt. nach 5 Minuten 434.1 und nach 10 Minuten 436.8.

Delft, Laboratorium der Olifabrik. März 1898.

---

144. R. Stoermer und M. Franke: Zur Kenntniss der Morpholinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit haben R. Stoermer und H. Brockerhof[2]) eine Reaction mitgetheilt, nach der sich aus dem von ihnen erhaltenen *o*-Nitrophenacetol, $C_6H_4(NO_2) . O . CH_2 . CO . CH_3$, sehr leicht synthetisch ein 2-Methylphenmorpholin erhalten liess. Wir haben aus verschiedenen Gesichtspunkten diese Untersuchungen fortsetzen zu müssen geglaubt, einmal um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction spe-

[1]) Benedikt und Lewkowitsch, Oils, fats and waxes, S. 136.

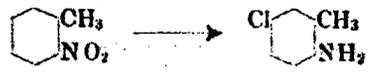
[2]) Diese Berichte 30, 1631.

ziell in der Naphtalinreihe zu erproben, also ein Methylnaphtomorpholin zu erhalten, dann aber, um womöglich die Constitution des bei der früheren Untersuchung in geringerer Menge auftretenden Nebenproductes festzustellen. Dies Letztere ist geglückt.

Wir haben auch bei der Gelegenheit noch das am Stickstoff methylirte Derivat des 2-Methylphenomorpholins dargestellt und gefunden, dass durch das Methyliren die Basicität noch ganz erheblich abgeschwächt wird, denn die Salze dieses 1.2-Dimethylphenmorpholins dissociiren schon mit viel Wasser vollständig. Das zu den Untersuchungen nothwendige *o*-Nitrophenacetol, *α*-Nitro-*β*-Naphtacetol, sowie ein grösseres Quantum *α*-Nitro-*β*-Naphtol wurde uns durch die Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke freigebiget zur Verfügung gestellt. Hrn. Prof. Roser daselbst ist auch die Angabe zu verdanken, dass das Methylphenmorpholin, im Grossen dargestellt, beim Abkühlen centimeterdicke Prismen bildet.

Dem oben genannten Nebenproduct bei der Darstellung des Methylphenmorpholins aus *o*-Nitrophenacetol, einer festen Base vom Schmp. 106°, kam nach der früheren Annahme vielleicht die Bruttoformel $C_9H_{13}NO_3$ oder $C_9H_{12}NO_3$ zu, doch wurde damals gleich auf den auffallenden Sauerstoffreichthum hingewiesen, der mit der Bildungsweise (Reduction des *o*-Nitrophenacetols mit Zinn und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung) kaum in Einklang zu bringen war. Die qualitative Prüfung ergab das Vorhandensein von reichlichen Mengen Chlor, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass der angebliche Sauerstoffreichthum durch lange dauernde Reduction nicht zu entfernen war, dass also die Base nicht als directes Zwischenproduct anzusehen war. Der Eintritt von Chlor in das Molekül bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure hat nichts Ueberraschendes, wenn man sich früherer Arbeiten von Beilstein und Kuhlberg[1]), R. Fittig[2]), Jannasch[3]), E. Kock[4]) und Hübner[5]) erinnert. So sind z. B. aus

und aus

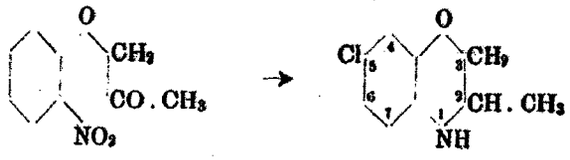


also chlorhaltige Nebenproducte gewonnen, deren Chloratome zu dem Stickstoff in Parastellung traten. Damit war auch zugleich der

[1]) Ann. d. Chem. 156, 81.
[2]) Diese Berichte 7, 1175 und 8, 15.
[3]) Ann. d. Chem. 176, 55.
[4]) Diese Berichte 20, 1567.
[5]) Ann. d. Chem. 156, 312.

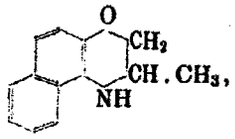
Fingerzeig für die Lage des Chloratoms in unserer gechlorten Base gegeben, und die Analysen stimmten recht gut zu der Formel $C_9H_{12}NOCl$, woraus sich leicht die Formel eines Chlor-dihydromethylphenmorpholins aufstellen lässt. Wäre die Base wirklich zweifach hydrirt gewesen, so hätte, da sie sich als eine secundäre herausstellte, nur eine Lösung der Doppelbindungen im Benzolkern und zugleich daselbst eine Anlagerung von Salzsäure stattfinden können, was im Widerspruch zu der Thatsache steht, dass die Base beim Kochen mit Natriumäthylat und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Rohr vollständig unverändert bleibt.

So blieb als Erklärung für den constant zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt eben nur das Vorhandensein von Chlor übrig, zumal alle Analysen vorher nur im Kupferoxydrohr ausgeführt waren. Bei Anwendung von Bleichromat ging sofort der Wasserstoffgehalt auf den für die Formel $C_9H_{10}NOCl$ berechneten herunter und auch der Kohlenstoffgehalt stimmte besser zu dieser Formel. Dass die Bildung dieser festen Base wirklich in diesem Sinne



verlief, liess sich durch die Synthese des Körpers aus *o*-Nitrometachlorphenol[1]) und Chloraceton darthun, nach welcher ein Körper von genau denselben Eigenschaften und dem Schmp. 106° in reichlicher Ausbeute erhalten wurde.

Das aus *α*-Nitro-*β*-naphtacetol, $C_{10}H_6{<}^{NO_2}_{O.CH_2.CO.CH_3}$, dargestellte Methylnaphtomorpholin, dem folgende Structur zukommt:



ist fest und bildet gut krystallisirende derbe Prismen, deren Lösung in Aether schön blau fluorescirt. Es ist eine noch schwächere Base, als das Phenmorpholin und lässt sich nicht durch Hydriren mit Natrium und Amylalkohol in eine dem Morphin ähnlichere, stärkere Base verwandeln.

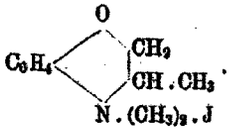
---

[1]) Uhlemann, diese Berichte 11, 1161.

Experimenteller Theil.

1, 2-Dimethylphenmorpholin.

Reines 2-Methylphenmorpholin[1]), das übrigens unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 254—256° siedet, wird mit überschüssigem Jodmethyl zusammengebracht und einige Tage sich selbst überlassen, wobei das Reactionsproduct meist krystallinisch erstarrt. Es enthält neben dem erwarteten Dimethylderivat auch noch jodwasserstoffsaures Methylphenmorpholin und Trimethylphenmorpholoniumjodid. Man macht zunächst alkalisch und zieht mit Aether die secundäre und tertiäre Base aus. Die alkalische Flüssigkeit wurde, um das gleich vorweg zu nehmen, mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der hieraus erhaltene, absolut alkoholische Auszug — nochmals in der gleichen Weise behandelt — wurde schliesslich mit viel wasserfreiem Aether versetzt, wobei das Trimethylphenmorpholoniumjodid in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 170° ausfiel, die einen intensiv bitteren Geschmack besassen.



. Ber. J 41.64. Gef. J 41.69.

Aus dem obigen ätherischen Auszug wurde der Aether abdestillirt und das Gemisch der beiden Basen durch Benzoylchlorid und Natronlauge getrennt. Die Dimethylbase geht dann aus Aether leicht in Salzsäure über. Dimethylphenmorpholin bildet eine hellgelbe ölige Flüssigkeit, die sich im Geruch von der nicht am Stickstoff methylirten Base wesentlich unterscheidet und naphtalinähnlich riecht. Sie siedet bei 259—261° unter gewöhnlichem Druck und giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe Färbung.

Ber. C 73.62, H 7.98, N 8.59.
Gef. » 73.59, » 8.21, » 8.88.

Das salzsaure Salz der Base — erhalten durch Eindunsten der Base mit rauchender Salzsäure im Vacuum, bildet nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rhombische Blättchen, die auch bei 170° schmelzen, aber nur einen scharfen Geschmack zeigten.

Ber. Cl 17.79. Gef. Cl 17.60.

Das Platindoppelsalz ist sehr zersetzlich, kann aber erhalten werden, wenn man die Lösung der Base in wenig Salzsäure mit einem

[1]) Die früheren Angaben von Brockerhof und Stoermer führen zuweilen zu einer primären Base, daher sei hier die genaue Darstellung mitgetheilt: 10 g o-Nitrophenacetol werden in 75 g Alkohol gelöst und die abgekühlte Lösung mit 40 g Zinn und 100 g rauchender Salzsäure auf einmal versetzt. Darauf wird längere Zeit bis zu fast völliger Entfärbung gekocht. Im Uebrigen s. diese Berichte 30, 1635.

nur sehr geringen Ueberschuss von 10-procentiger Platinchloridlösung versetzt. Innerhalb weniger Secunden scheidet sich das Salz in bräunlich gelben, glänzenden Kryställchen ab, die ohne Zersetzung umzukrystallisiren nicht gelingt. Auch an der Luft zersetzt es sich nach kurzer Zeit. Schmp. 144—146° unter Zersetzung.

Ber. Pt 26.44. Gef. Pt 26.16.

Fügt man einen Ueberschuss von Platinchlorid hinzu und filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle sofort ab, so färbt sich das Filtrat allmählich blutroth mit grüner Fluorescenz und das ganze Gefäss erfüllt sich mit einem Gewirr langer haarfeiner, filzig zusammengewachsener, röthlich weisser Krystallnadeln, deren Untersuchung vorläufig wegen Mangel an Material unterbleiben musste. Der Schmelzpunkt lag bei 116°.

Das Pikrat des Dimethylphenmorpholins ist leicht zu erhalten und stellt ein grüngelbes krystallinisches Pulver vom Schmp. 136° dar.

Ber. 14.29. Gef. 14.34.

Untersuchung der durch Reduction von *o*-Nitrophenacetol entstehenden festen Base vom Schmp. 106°[1]).

Um den früher[2]) angenommenen hohen Sauerstoffgehalt zu verringern, wurde die Base 4 Stunden mit überschüssigem Zinn und rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Die Menge der zurückerhaltenen Base war dieselbe, wie vorher und auch der Schmelzpunkt hatte sich nicht geändert. Dies war so auffallend, dass wir unverzüglich eine qualitative Prüfung auf Halogen anstellten und zu unserer Ueberraschung grosse Mengen von Chlor nachweisen konnten, das sich nach obigem Versuch mit ziemlicher Sicherheit im Benzolkern befinden musste. Freilich ergaben die wiederholt angestellten Analysen, die übrigens mit den früheren sehr gut übereinstimmten, und auch die Analysen des salzsauren Salzes und des Nitrosamins der Base stets einen zu hohen Wasserstoffgehalt, aber dieser war, wie sich nach der Ermittelung des Chlorgehaltes ergab, auf die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd entstandenen flüchtigen Chlorverbindungen zurückzuführen. Die Kohlenstoffwasserstoffanalysen, mit Bleichromat ausgeführt, und die Stickstoffbestimmung, wie gewöhnlich im Kupferoxydrohr vorgenommen, ergaben nun folgende Resultate:

Gef. I C 58.83, H 5.11, N 8.07, Cl 18.98,
» II » 58.78, » 5.16,

---

[1]) Wir verdanken eine grössere Menge dieser Base gleichfalls der Liberalität der Höchster Farbwerke, der wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen wollen.

[2]) Diese Berichte 30, 1640.

woraus sich als einfachste Formel $C_9H_{10}NOCl$ ergiebt, während sich nach den früheren Analysen stets annähernd die Formel $C_9H_{12}NOCl$ berechnete. Für die Formel $C_9H_{10}NOCl$ berechnen sich

Ber. C 58.86, H 5.45, N 7.63, Cl 19.35.

Um die Natur der Base festzustellen, wurden folgende Reactionen vorgenommen.

Phenylharnstoff der Base, $CO<^{NH.C_6H_5}_{N.C_9H_9OCl}$.

Phenylcyanat reagirt nur sehr langsam und schwierig mit der Chlorbase. (Nach früheren Versuchen mit sehr kleinen Mengen hatte eine Einwirkung anscheinend überhaupt nicht stattgefunden.) Beim Reiben mit einem Glasstabe und nach dem Durchfeuchten mit wenig Alkohol wird die Masse allmählich fest und bildet dann nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol feine weisse Nädelchen, die bei 148° schmelzen, und leicht in Aether, kaum in Wasser löslich sind.

Ber. N 9.33. Gef. N 9.50.

Dass die Base keine primäre ist, ergab sich aus dem Fehlen der Isonitrilreaction, sowie daraus, dass beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit in eiskalter Lösung die von einem sich ausscheidenden Product ablaufende Lösung nicht mit alkalischem β-Naphtol kuppelte. Die ausgeschiedene Masse stellte das

Nitrosamin, $C_9H_9NOCl.NO$,

dar. Es bildet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, dünne, schön citronengelbe Nadeln vom Schmp. 96.5°. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure allein scheint sich die Nitrosogruppe hier nicht glatt abspalten zu lassen, sehr leicht erfolgt dies dagegen mit Zinnchlorür und Salzsäure.

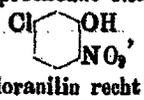
Ber. C 50.82, H 4.24, N 18.18.
Gef. » 50.61, » 4.52, » 13.11.

Ferner wurde noch das salzsaure Salz der Base dargestellt durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Salz weisse, sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 105—106° schmelzen. Es dissociirt mit Wasser sehr leicht und verändert sich allmählich unter Schwarzwerden.

Ber. C 49.09, H 5.00. Gef. C 48.79, H 5.31.

Die Natur der Base war nach Obigem als secundäre festgestellt; es lag nahe, sie als gechlortes 2-Methylphenmorpholin anzusprechen. In den meisten Fällen tritt bei der Reduction von Nitroverbindungen, wenn sich überhaupt ein chlorhaltiges Nebenproduct bildet, das Chlor in *p*-Stellung zum Stickstoff; es sind aber einige wenige Fälle be-

kannt[1]), in denen es in *o*-Stellung trat. Wir haben deshalb den Körper synthetisch aufgebaut und uns zunächst nach den Angaben von Uhlemann[2]) das entsprechende Nitrochlorphenol,



das sich übrigens aus *m*-Chloranilin recht gut erhalten lässt, bereitet. 5 g des Kaliumsalzes, wie früher[3]) angegeben, dargestellt, wurden mit 10 g Chloraceton, das mit 15 g trocknen Acetons verdünnt war, im Oelbade auf 130 — 150° rückfliessend erhitzt. Die Abscheidung des Chlornitrophenacetols erfolgte in derselben Weise, wie früher beim Nitrophenacetol. Es bildet feine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Zur Charakterisirung wurde es in das

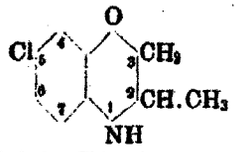
Semicarbazon, $C_6H_3\overset{(5)}{Cl}.(\overset{(2)}{N}O_2).\overset{(1)}{O}.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$, übergeführt, das, aus Alkohol krystallisirt, ein federleichtes, flockiges Krystallpulver bildet vom Schmp. 195°.

Ber. N 19.55. Gef. N 19.53.

Zur Gewinnung des Morpholins wurde das Chlornitrophenacetol in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Zinn und rauchender Salzsäure mehrere Stunden rückfliessend erhitzt und dann nach dem Alkalisiren der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen behandelt. Die entstandene Base war damit sehr schwer flüchtig, und krystallisirte in ebensolchen glänzenden, feinen, weissen Blättchen, die denselben scharfen Schmelzpunkt 106° besassen, wie das oben beschriebene Nebenproduct.

Ber. N 7.63, Cl 19.35.
Gef. » 7.88, » 19.26.

Damit ist die Identität beider Körper bewiesen und wir schlagen vor, zur Bezeichnung der Substituenten dieselbe Bezifferung der Atome wie in den Tetrahydrochinolinen vorzunehmen, mit denen diese Art Basen grosse Aehnlichkeit haben, und die Base zu bezeichnen als



2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin.

α-Nitro-β-Naphtacetol, $C_{10}H_6<\begin{matrix}NO_2\\O.CH_2.CO.CH_3\end{matrix}$.

Dies Keton lässt sich ebenso wie das *o*-Nitrophenacetol aus Nitronaphtolkalium und Chloraceton erhalten, doch fanden wir es

[1]) z. B. Ann. d. Chem. 156, 312. [2]) Diese Berichte 11, 1161.
[3]) Diese Berichte 30, 1634.

schliesslich zweckmässiger, da die Körper nur verhältnissmässig träge auf einander einwirken und die Reaction von heftigem Stossen begleitet ist, die Umsetzung im Rohr vor sich gehen zu lassen. 10 g des Kaliumsalzes werden mit je 20 g Chloraceton und trocknem Aceton in ein Rohr eingeschlossen, tüchtig durchgeschüttelt und dann 12 Stunden auf 100° erhitzt. Im Uebrigen wurde genau ebenso verfahren, wie früher[1]) für *o*-Nitrophenacetol angegeben. Das Keton bildet kleine, gelbliche, derbe Nadeln, die bei 145° schmelzen, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und ziemlich leicht löslich sind in Aether und Eisessig.

Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71.
Gef. » 63.34, » 4.25, » 6.07.

Die Bisulfitverbindung krystallisirt in weissen Schüppchen und wird schon durch Wasser zerlegt. Das Phenylhydrazon bildet kleine, gelbe, zersetzliche Blättchen vom Schmp. 120°. Das Semicarbazon stellt kleine derbe Nadeln von gelblich weisser Farbe dar, die den Schmp. 208° besitzen.

Ber. N 18.54. Gef. N 18.69.

Das Oxim zeigt den Schmp. 158°.

Methylnaphtomorpholin.

6.25 g des obigen Ketons wurden in 40 g Alkohol gelöst, mit 50 g rauchender Salzsäure und 20 g Zinn auf einmal versetzt und 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Entfernen des übrigen Zinns und dem Verjagen des Alkohols wurde alkalisch gemacht und das Morpholin mit Wasserdämpfen abgetrieben, was auch bei kleinen Mengen ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt. Der erhaltene Körper, dessen Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie beträgt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol dicke weisse Nadeln, die sich an der Luft allmählich etwas violet bis braun färben, sich aber in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss anscheinend beliebig lange unverändert aufbewahren lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 95.5°. Ein gechlortes Nebenproduct wurde nicht wahrgenommen.

Ber. C 78.39, H 6.53, N 7.04.
Gef. » 78.06, » 6.79, » 7.39.

Das salzsaure Salz der Base bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, strahlenförmig von einem Punkte ausgehende, feine Nadeln vom Schmp. 229°. In Wasser dissociirt das Salz sehr leicht. Mit

[1]) Diese Berichte 30, 1685.

einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, liefert die wässrige Lösung eine tiefblaue Färbung, die bald in grün und gelb übergeht.

Ber. Cl 15.08. Gef. Cl 15.31.

Das sehr zersetzliche Platindoppelsalz, mit alkoholischer Platinchloridlösung bereitet, bildet kleine braungelbe Krystalle vom Schmp. 237°.

Ber. Pt 24.09. Gef. Pt 23.90.

Die nach Schotten dargestellte Benzoylverbindung, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 183.5° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Das Nitrosamin lässt sich ohne Verschmierung nur erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit wenig Salzsäure und darauf mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Man erhält es so als voluminösen, flockigen, citronengelben Niederschlag, der sich aus Aceton umkrystallisiren lässt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes verhält es sich eigenthümlich. Bei 150° färbt sich die Substanz gelbbraun, sinkt bei 160—165° zusammen und schmilzt unter Tiefbraunfärbung bei 190—195°. Es ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, noch schwerer in Aether und kaum in Petroläther. Die Liebermann'sche Reaction zeigt es sehr schön und durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es leicht in die Base zurückverwandelt.

Ber. N 12.27. Gef. N 12.11.

Der Phenylharnstoff entsteht erst nach langer Einwirkung von Phenylcyanat auf die Base, und bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, feine, wollige Nädelchen, die bei 180° schmelzen.

Ber. N 8.81. Gef. N 8.62.

Die Acetylverbindung entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine derbe Tafeln vom Schmp. 124°.

Ber. N 5.81. Gef. N 6.19.

Rostock, April 1898.

145. E. Knoevenagel und A. Fries: Synthesen in der Pyridinreihe.

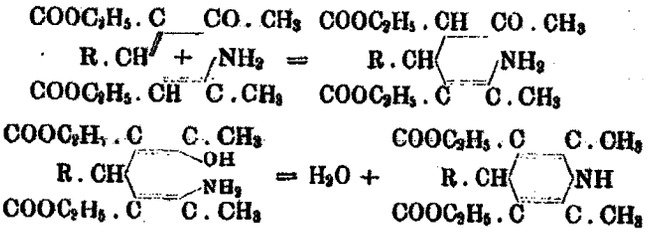
[I. Mittheilung.]

Ueber eine Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese.

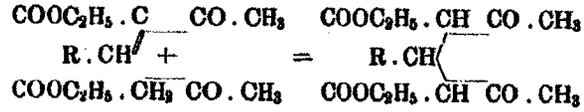
(Eingegangen am 7. April.)

In einer vor Kurzem[1]) veröffentlichten Arbeit über die condensirende Wirkung des Ammoniaks und organischer Amine stützte der Eine von uns die von C. Beyer[2]) früher schon ausgesprochene Vermuthung, dass die Hantzsch'sche Hydropyridinsynthese auf Condensationen zwischen β-Amidocrotonsäureester und Alkylidenacetessigester zurückzuführen sei.

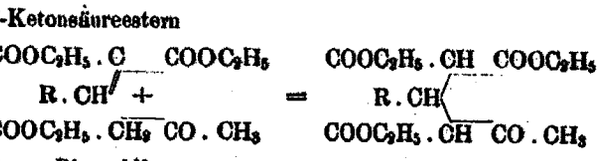
Stellt man diese Reactionsvorgänge



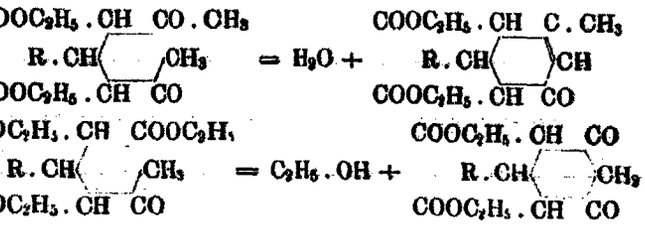
in Parallele mit den Anlagerungsreactionen zur Bildung von 1.5-Diketonen



und δ-Ketonsäureestern

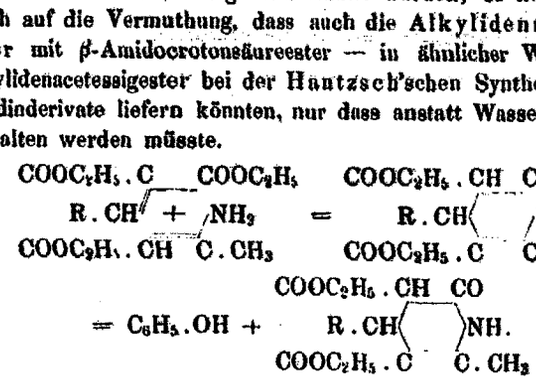


und deren Ringschliessungen



[1]) Diese Berichte 31, 738. [2]) Diese Berichte 24, 1662.

welche früher bereits eingehend studirt wurden, so kommt man dadurch auf die Vermuthung, dass auch die Alkylidenmalonsäureester mit β-Amidocrotonsäureester — in ähnlicher Weise wie die Alkylidenacetessigester bei der Hantzsch'schen Synthese — Hydropyridinderivate liefern könnten, nur dass anstatt Wasser Alkohol abgespalten werden müsste.



Eine solche Analogie hat sich, wie die folgenden, zunächst in der Benzaldehydreihe angestellten Versuche zeigen, vollkommen bestätigt.

Einwirkung von Benzalmalonsäureester auf β-Amidocrotonsäureester zu gleichen Molekülen.

Bringt man Benzalmalonsäureester und β-Aminocrotonsäureester zu gleichen Molekülen zusammen und erwärmt, so finden die soeben allgemein formulirten Processe unter Zusammenlagerung und Abspaltung von Alkohol statt. Am besten verlaufen sie, wie bei Hantzsch's Dihydropyridinsynthese, ohne Zusatz irgend eines Condensationsmittels, allerdings erst bei Temperaturen, die etwas höher liegen, als die zur Hantzsch'schen Synthese erforderlichen.

5 g Benzalmalonsäureester (1 Mol.) und 2.6 g β-Amidocrotonsäureester (1 Mol.) werden in einem Fractionirkölbchen unter Rückflusskühlung bei 40 mm Druck in einem zunächst auf ca. 130°, später auf ca. 150° erhitzten Oelbade in Reaction gebracht.

Man steigt dabei mit der Temperatur in dem Maasse, dass das Gemisch in ruhigem, nicht zu heftigem Sieden bleibt. Es bildet sich bei 9-stündigem Erhitzen ein braungelber Syrup, der in der Kälte hornartig erstarrt; löst man die Masse aber in wenig heissem Alkohol, so erstarrt sie beim Erkalten krystallinisch. Die Krystalle schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 149.5—150°. Die Ausbeute an direct auskrystallisirendem Product beträgt bei dieser Arbeitsweise 75 pCt. der Theorie.

Die Ausbeute wurde wesentlich schlechter (ca. 45 pCt. der Theorie), als der nämliche Versuch bei 130—150° unter gewöhnlichem Druck in offenem Gefäss ausgeführt wurde.

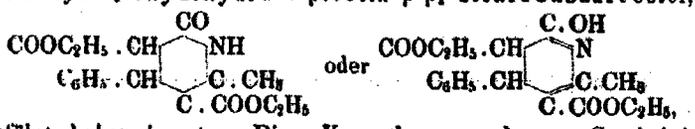
Ebenso ergab ein Versuch im Einschmelzrohr, bei welchem dieselben Mengen 9 Stunden in der gleichen Weise erhitzt wurden, schlechte Ausbeute (ca. 30 pCt. der Theorie).

Noch schlechter wurde die Ausbeute, als wir versuchten, durch Zugabe von Natriumalkoholat (auf die oben angegebenen Mengen 0.5 g Natrium, entsprechend 1 Atom gelöst in 6 g Alkohol) die Processe der Anlagerung und Alkoholabspaltung zu fördern. Einmal wurde in diesen Mengenverhältnissen 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, ein zweites Mal die Temperatur im offenen Gefäss innerhalb 9 Stunden allmählich auf 130—150° gebracht und ein drittes Mal wurde 9 Stunden im Rohr auf 130—150° erhitzt. Es entstand derselbe Körper von 149.5—150° Schmelzpunkt, aber nur in Ausbeuten, die zwischen 20—25 pCt. der Theorie schwankten. Die Analyse des Körpers ergab:

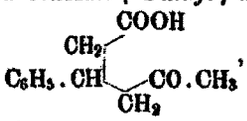
$C_{18}H_{21}O_5N$.	C 65.25,	H 6.34,	N 4.23.
	» 65.14, 65.12,	» 6.50, 6.28,	» 4.44, 4.24.

Dieses Resultat stützt die Vermuthung, dass die Reaction nach dem oben gegebenen allgemeinen Schema sehr wohl zum

γ-Phenyldihydro-α-picolin-β-β₁-dicarbonsäureester bezw.
γ-Phenyl-α₁-oxydihydro-α-picolin-β-β₁-dicarbonsäureester,



geführt haben konnte. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit durch die weiter unten beschriebene Spaltung des Körpers mit Salzsäure, wobei die schon bekannte β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure,



in guter Ausbeute erhalten wurde.

Der Phenyloxydihydropicolindicarbonsäureester ist fast unlöslich in Aether und Ligroïn, wenig löslich in Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Eisessig. In Chloroform ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich. Von Alkalien wird er in der Kälte nicht gelöst, in der Wärme zersetzt unter Ammoniakabspaltung und Bildung harziger Producte, die zur Untersuchung wenig einluden. In kohlensauren Alkalien ist er unlöslich. In concentrirter Salzsäure ist er erst nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln löslich, während verdünnte Salzsäure ihn in der Kälte kaum angreift.

Erhitzt man mit Salzsäure, so entsteht

β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure.

2 g des Esters wurden mit 5 g concentrirter Salzsäure (37 pCt.) und 10 g Wasser 7 Stunden im Rohr auf 125—130° erhitzt. Beim

Oeffnen des Bombenrohres wurde starker Druck beobachtet und ein dunkelbraunes Oel hatte sich gebildet, welches mittels Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Aethers war das rückständige Oel aber nicht zum Erstarren zu bringen. Behandelt man es indessen mit heissem Ligroïn, so geht es langsam (und nur in viel Ligroïn) in Lösung, während die harzigen Bestandtheile zurückbleiben. Aus der Ligroïnlösung krystallisirte beim Erkalten ein Körper (1 g) in fast reinem Zustande, der durch seinen Schmelzpunkt (84—85°), seine Löslichkeitseigenschaften und durch Analyse mit der β-Phenyl-γ-acetylbuttersäure von Vorländer[1]) identificirt werden konnte.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69.90, H 6.79.
Gef. » 69.91, 69.77, 70.03, » 6.83, 6.89, 6.95.

Es ist übrigens nicht erforderlich, dass man bei der Verseifung mit Salzsäure im Bombenrohr arbeitet. Später wurden 2 g des Esters mit 5 g concentrirter Salzsäure und 10 g Wasser 10 Stunden unter Rückfluss auf freier Flamme erhitzt und dabei 0.9 g β-Phenyl-γ-acetobuttersäure erhalten.

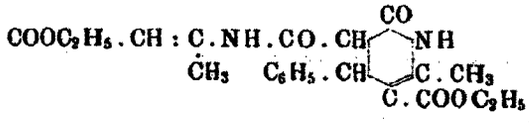
Einwirkung von Benzalmalonsäureester (1 Mol.) auf β-Amidocrotonsäureester (2 Mol.).

Als das eine Mal bei Versuchen zur Verbesserung der Ausbeute an oben beschriebenem Phenyloxydihydropicolindicarbonsäureester (Schmp. 149.5—150°) ein Gemisch gleicher Moleküle Benzalmalonsäureester (5 g) und β-Amidocrotonsäureester (2.6 g) zunächst 18 Stunden auf 130—150° und dann 9 Stunden auf 150—170° bei 40 mm unter Rückfluss erhitzt wurde, bildete sich ein anderer Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 179—180° schmolz.

Die Analyse desselben führte auf die Formel $C_{22}H_{26}O_6N_2$.

$C_{22}H_{26}O_6N_2$. Ber. C 63.77, H 6.28, N 6.76.
Gef. » 64.03, 63.75, » 6.45, 6.22, » 6.69, 6.79.

Die weitere Untersuchung zeigte, dass der Körper sich aus 1 Molekül Benzalmalonsäureester und 2 Molekülen β-Amidocrotonsäureester bildete und vielleicht die Constitution



besitzt.

Mit dieser Vermuthung stimmt zunächst die Ausbeute bei obiger Versuchsanordnung (wo gleiche Moleküle Benzalmalonsäureester und β-Amidocrotonsäureester auf einander einwirkten) überein, welche sich

[1]) Diese Berichte 27, 2057.

im Mittel aus mehreren Versuchen zu ca. 3.4 g, entsprechend ca. 40 pCt. der Theorie (auf den angewandten Benzalmalonsäureester ausgewerthet) ergab. Lässt man die Hälfte des Benzalmalonsäureesters, welche der Reaction gemäss nicht mit in Wirkung trat, bei der Berechnung der Ausbeute ausser Betracht, so entsprechen obige 3.4 g ca. 80 pCt. der Theorie.

Eine wesentliche Stütze für die oben angegebene Auffassung erblicken wir aber darin, dass es uns gelang, aus dem eingangs beschriebenen Phenyloxydihydropicolindicarbonsäureester durch Einwirkung der äquimolekularen Menge β-Amidocrotonsäureester denselben Körper, $C_{22}H_{26}O_6N_2$, zu erhalten.

5 g (1 Mol.) des weiter oben beschriebenen Esters, $C_{18}H_{21}O_5N$, wurden mit 3 g (anstatt 2.2 g = 1 Mol.) β-Amidocrotonsäureester wie sonst bei 40 mm Druck unter Rückfluss 27 Stunden auf 150—170° erhitzt und gaben 3.8 g des Körpers $C_{22}H_{26}O_6N_2$ (entsprechend ca. 60 pCt. der Theorie).

Schliesslich wurde auch ein Molekül Benzalmalonsäureester (5 g) direct mit zwei Molekülen β-Amidocrotonsäureester (5.3 g) 18 Stunden auf 130—150° und dann noch 9 Stunden auf 150—170° erhitzt. Dabei entstanden die beiden besprochenen Körper $C_{18}H_{21}O_5N$ (Schmp. 149.5—150°) und $C_{22}H_{26}O_6N_2$ (Schmp. 179—180°) stets neben einander, und zwar der erste in grösserer und der zweite — obwohl gerade zu seiner Bildung die richtigen Mengenverhältnisse angewandt waren — in weit geringerer Ausbeute.

Ausserdem wurde aber hierbei noch die Bildung zweier anderer Körper beobachtet von den Schmelzpunkten 206—206.5° und 262—263°, die sich identisch erwiesen mit zwei in der folgenden Abhandlung genauer beschriebenen Körpern $C_9H_{11}O_4N$ (Schmp. 206—206.5°) und $C_{13}H_{13}O_5N$ (Schmp. 262—263°).

Diese beiden zuletzt erwähnten Körper konnten dem Reactionsgemisch durch sehr viel heisses Wasser, in welchem sie löslich sind, entzogen werden und wurden dann durch Chloroform von einander getrennt, worin der Körper vom Schmp. 206—206.5° in der Kälte leicht löslich ist (er konnte in dem Reactionsgemisch nur in geringer Menge nachgewiesen werden), während der Körper vom Schmp. 262—263° darin sehr schwer löslich ist (und in grösserer Menge isolirt wurde).

Die beiden zuerst angeführten Körper (Schmp. 149.5—150° und 179—180°) sind nur schwierig durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol zu trennen, worin der höher schmelzende etwas schwerer löslich ist, als der niedriger schmelzende. In Folge der nur schwer möglichen und mit Verlusten verknüpften Trennung dieser Beiden kann eine genauere Ausbeute nicht angegeben werden.

Da nun der Körper $C_9H_{11}O_4N$ den Mittheilungen in der nächsten Abhandlung zu Folge aus gleichen Molekülen β-Amidocrotonsäureester und Malonester entsteht, so muss bei den obigen Versuchen ein Theil des Benzalmalonsäureesters unter Wasseraufnahme in seine Componenten Benzaldehyd und Malonester zerfallen sein.

Die Bildung des Körpers $C_{13}H_{13}O_5N$ erklärt sich, wie gleichfalls aus der folgenden Arbeit zu ersehen ist, aus der Einwirkung eines Moleküls Malonester auf 2 Moleküle β-Amidocrotonester unter Austritt von drei Molekülen Alkohol und einem Molekül Ammoniak.

Alle Versuche, welche darauf abzielten, den Körper $C_{22}H_{26}O_6N_2$ bei der Einwirkung von ein Molekül Benzalmalonester auf zwei Moleküle β-Amidocrotonester allein zu erhalten, schlugen bisher fehl.

Die Löslichkeit des Esters $C_{22}H_{26}O_6N_2$ ist ganz ähnlich wie die des Esters $C_{18}H_{21}O_4N$; nur ist ersterer im Allgemeinen etwas schwerer löslich, als letzterer.

Von concentrirter Salzsäure wird der Körper $C_{22}H_{26}O_6N_2$ nur schwer, erst nach mehrtägigem Stehen bei häufigem Umschütteln gelöst. In kohlensauren Alkalien ist er unlöslich; in kalten Alkalien ist er unlöslich, in der Wärme wird dadurch sofort Ammoniak abgespalten.

Mit Salzsäure liefert er in der Wärme β-Phenyl-γ-acetobuttersäure vom Schmp. 84—85°, genau wie der Phenyloxydihydropicolindicarbonsäureester:

Die Verseifung wurde ausgeführt, entweder durch siebenstündiges Erhitzen des Esters mit seiner fünffachen Menge ca. 20-procentiger Salzsäure bei 125—130° im Rohr, oder mit demselben Erfolg im offenen Gefäss auf freier Flamme mit der zehnfachen Menge ca. 20-procentiger Salzsäure.

Ob die hier angedeutete Dihydropyridon- oder Oxydihydropyridin-Synthese einerseits auf andere Alkylidenmalonester, und andererseits ganz allgemein auf Amidoderivate der β-Ketonsäureester und auch auf Ammoniakabkömmlinge der 1.3-Diketone ausgedehnt werden kann, soll eingehend untersucht werden.

Ebenso werden Versuche angestellt, die gewonnenen Oxydihydropyridine zu Oxypyridinderivaten zu dehydriren.

Zum Schluss möchte ich noch hervorheben, dass aus Aethylidenmalonester und β-Amidocrotonester ein Körper (Formel I) entstehen müsste, welcher mit einer von Collie[1]) durch Erhitzen des salz-

[1]) Ann. d. Chem. 226, 310; diese Berichte 20, 445; Centralblatt 1897, 652.

sauren β-Amidocrotonesters für sich erhaltenen Verbindung (Formel II):

in naher, aus den Formelbildern zu ersehender Beziehung steht. Im Uebrigen ist aber der durch Collie bewerkstelligte Reactionsvorgang völlig verschieden von dem von uns ausgeführten. Bei Collie's Reaction tritt Condensation unter Alkohol- und Ammoniak-Abspaltung ein. Bei den hier beschriebenen Processen findet ausser einer Condensation unter Alkoholaustritt noch eine Anlagerungsreaction statt, die als besonders charakteristisch für diese Synthese hervorzuheben ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

146. E. Knoevenagel und A. Fries: Synthesen in der Pyridinreihe.

[2. Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Malonester auf β-Amidocrotonester.

(Eingegangen am 7. April.)

In der vorigen Abhandlung wurde gezeigt, dass β-Amidocrotonester und Alkylidenmalonester unter Zusammenlagerung und Alkoholaustritt miteinander reagiren und Oxydihydropyridinderivate liefern.

Es schien uns von Interesse zu versuchen, ob auch der Malonester zu Reactionen mit dem β-Amidocrotonester befähigt ist, wobei freilich keine Anlagerungsreaction stattfinden kann, sondern nur eine Alkoholabspaltung. Diese findet thatsächlich statt, wenn man Malonester und β-Amidocrotonester unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt. Dabei bilden sich auch in diesem Falle Ringkörper, die bei näherer Untersuchung gleichfalls als Pyridinderivate erkannt wurden.

Die Condensation erfolgt in zweierlei Weise:

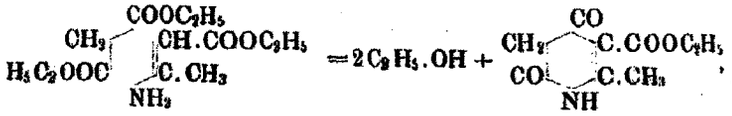
I. reagiren gleiche Moleküle Malonester und β-Amidocrotonester unter zweimaligem Alkoholaustritt;

II. reagiren ein Molekül Malonester und zwei Moleküle β-Amidocrotonester unter Abspaltung von drei Molekülen Alkohol und einem Molekül Ammoniak.

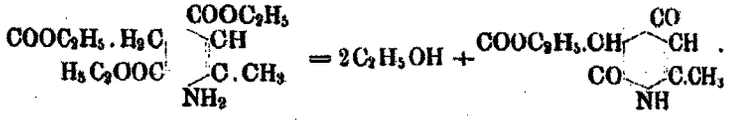
1. Condensation gleicher Moleküle Malonester und β-Amidocrotonester.

Dioxypicolincarbonsäureester.

Malonester und β-Amidocrotonester reagiren mit einander unter dem Einfluss von Natriumalkoholat nach der Gleichung:



oder nach

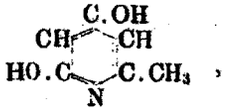


Der so entstehende Körper ist ein Diketotetrahydropyridinderivat, in welchem die Stellung der Carboxäthylgruppe noch in Frage steht.

Ketonderivate der Pyridine pflegen aber auch in der Enolform zu reagiren, sodass man nach der Bildungsweise in ihm auch ein Dioxypyridinderivat,

vermuthen durfte.

Thatsächlich reagirt er in beiden Formen. Nach der Stabilität der in ihm in Ringanordnung angenommenen Atome zu urtheilen, ist er ein echtes Pyridinderivat. Durch Alkalien spaltet er kein Ammoniak ab, sondern liefert unter Verseifung und Kohlensäureverlust (einerlei welche der beiden möglichen Formeln man dabei zu Grunde legt), α_1-γ-Dioxy-α-picolin,



ein Körper, welcher als ein Phenol der Pyridinreihe, ebenso wie der carboxäthylirte Körper, mit Alkalien Salze zu bilden vermag.

Als Diketon wurde der carboxäthylirte Körper bisher nur dadurch charakterisirt, dass es gelang, ein Dioxim von ihm zu bereiten.

Zur Darstellung des Dioxypicolincarbonsäureesters (Diketotetrahydropicolincarbonesters) wurde 1 Molekül reiner, im Vacuum über etwas calcinirter Soda destillirter Malonester (5 g) und 1 Molekül β-Amidocrosäureester (4 g) mit einer Auflösung von 0.7 g Natrium (1 Atom) in 9 g absolutem Alkohol 7—9 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Der Bombeninhalt bestand alsdann aus einer festen Masse und wenig

darüber stehender, leicht beweglicher Flüssigkeit. Die feste Masse bestand im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Dioxypyridinderivats. Nach dem Abpressen wurde es mit geringen Mengen Aether ausgewaschen (Rückstand 6.1 g), in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, unter Vermeidung eines Ueberschusses (da der Körper in überschüssiger Salzsäure freilich schwer, aber doch löslich ist) gefällt. Die Ausbeute an Ester in rohem Zustande betrug 75 pCt. der Theorie.

Erhitzte man bei einem zweiten Versuche in denselben Mengenverhältnissen im offenen Gefäss unter Rückfluss 8—9 Stunden im Wasserbade, so schied sich das Natriumsalz mit etwas harzigen Bestandtheilen ab, welche erst durch Waschen mit Aether entfernt werden mussten. Das zurückbleibende Natriumsalz lieferte dann beim Zersetzen mit Salzsäure 40—45 pCt. freien Ester.

Wurde bei dem nämlichen Versuch im Oelbade von 140—150° erhitzt und ausserdem nach einiger Zeit ein Theil des Alkohols abdestillirt und dann weiter erhitzt, so stieg die Ausbeute an Ester bis zu 65 pCt. Vortheilhaft ist es dabei, den Rückflusskühler oben mit einem Natronkalkrohr zu verschliessen, damit während des Kochens keine Feuchtigkeit eindringen kann.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf einen Dioxypicolincarbonsäureester stimmten[1]).

$C_9H_{11}O_4N$.

Ber.	C 54.82,	H 5.58,	N 7.11,
Gef.	» 55.13, 55.11, 55.02.	» 5.89, 5.92, 5.84,	» 7.19, 6.97, 7.14.

Der Ester ist unlöslich in Aether und Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in heissem Aceton und Benzol, leicht löslich in heissem Alkohol, kaltem Eisessig und Chloroform, sehr leicht löslich in heissem Eisessig und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt er in verdünnten Lösungen (Wasser und Alkohol) goldgelbe, in concentrirten (Eisessig und Salzsäure) blutrothe Färbung.

Der Körper hat saure und basische Eigenschaften zugleich. Er ist leicht löslich in Aetzalkalien, entwickelt mit kohlensauren Alkalien Kohlensäure und ist auch löslich in Ammoniak. Ebenso ist er aber auch leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure; in verdünnter Salzsäure löst er sich schwer bei längerem Stehen und Schütteln.

Salzsaures Salz. Löst man den Dioxypicolincarbonsäureester in wenig concentrirter Salzsäure und engt die Lösung im Vacuum ein.

[1]) Ueber das Auftreten des gleichen Körpers als Nebenproduct bei der Einwirkung von Benzalmalonester auf β-Amidocrotonester, vergl. die vorhergehende Mittheilung.

so scheidet sich das salzsaure Salz in Form eines weissen Pulvers aus, das die Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_4 . HCl + 3H_2O$ besitzt und bei 152° schmilzt, wenn man rasch erhitzt.

$C_9H_{11}O_4N.HCl,3H_2O$. Ber. H_2O 18.78, Cl 12.34.
Gef. » 19.38, » 12.38.

Das Salz dissociirt, schon durch viel Wasser, in Salzsäure und freien Ester. Beim raschen Erhitzen tritt etwas oberhalb seines Schmelzpunktes lebhafte Zersetzung und Wiedererstarren ein. Die erstarrte Substanz schmilzt dann bedeutend höher, erst gegen 320° unter starker Dunkelfärbung und theilweiser Zersetzung.

Um diese Reaction mit Mengen von etwa 1 g auszuführen, taucht man ein Reagenzröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, am Besten in ein Paraffinbad, das von vornherein eine Temperatur von 190—200° besitzt. Erhitzt man langsam, so verliert das Salz Krystallwasser und Salzsäure und giebt den Ester vom Schmelzpunkt 206—206.5° zurück.

Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der Körper vom Schmelzpunkt 320° aus dem salzsaurem Salz in folgender Weise hervorging.

$$C_9H_{11}O_4N . HCl, 3H_2O = C_2H_5 . OH + CO_2 + HCl + H_2O + C_6H_7O_2N.$$

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers ergab für diese Annahme stimmende Werthe.

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.69, » 5.81, » 11.11.

Es war also unter Salzsäureabspaltung Eliminirung der Carboxäthylgruppe eingetreten, und es hatte sich das α_1-γ-Dioxy-α-picolin gebildet. Auch den Eigenschaften nach erwies sich der Körper identisch mit dem Verseifungsproduct des hier behandelten Dioxy-α-picolincarbonsäureesters, welches weiter unten beschrieben wird.

Bromproducte. Aus dem Ester wurden zwei Bromproducte erhalten.

Giebt man zur Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure wenig Bromwasser, so fällt unter Entfärbung der Bromlösung ein weisses Pulver aus, welches nach dem Krystallisiren aus Eisessig bei 245° unter plötzlicher, äusserst lebhafter Zersetzung schmilzt.

Eine Brombestimmung des lufttrocknen Körpers ergab:

$C_9H_{10}O_4NBr$. Ber. Br 28.98. Gef. 28.67.

Danach liegt ein Monobromsubstitutionsproduct des Esters vor.

Der Körper ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Eisessig; sehr schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform; unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser.

Erhitzt man dieses Monobromsubstitutionsproduct mit einem Ueberschuss von Bromwasser $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, so geht es vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung krystallisirt ein anderes Bromproduct, welches nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Wasser (1:5) bei 189° unter lebhafter Zersetzung schmilzt.

Die Brombestimmung des im Vacuumexsiccator getrockneten Körpers ergab einen Gehalt von 70.50 pCt. Brom. Zur sicheren Aufstellung einer Formel genügt dies Analysenresultat indessen nicht, da nicht ermittelt wurde, in wie weit Addition oder Substitution des rom, oder gar Addition von Bromwasserstoff bei der Bildung stattfand.

Für eine Formel, $C_9H_{11}O_4NBr_6$, ergiebt sich ein Bromgehalt von 70.90 pCt., für $C_9H_9O_4NBr_8$ 71.11 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol und kaltem Aceton, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und Eisessig, kaum löslich in heissem Chloroform und Wasser, und unlöslich in Chloroform, Ligroïn, Benzol und Wasser.

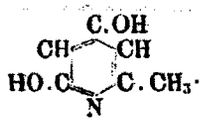
Dioxim. Hydroxylamin gegenüber reagirt der Ester als ein Diketon. Das Dioxim entsteht, wenn man den Ester (1.5 g) in heissem Alkohol löst und eine Mischung von salzsaurem Hydroxylamin (1.5 g) und Kalihydrat (1 g), gelöst in Wasser, hinzufügt. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, dass überschüssiges Hydroxylamin, aber keine freie Kalilauge auf den Ester einwirkt. Das Gemisch wurde 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein Körper ab, der aus dem Dioxim, verunreinigt mit etwas Ausgangskörper bestand. Die beiden liessen sich durch Chloroform von einander trennen, worin der Ausgangskörper leicht löslich, das Dioxim dagegen unlöslich ist. Das zurückbleibende Dioxim wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne zu schmelzen, bei 245—255°.

Das Dioxim ist unlöslich in Aether, Ligroïn, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Aceton und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol und kaltem Eisessig und löslich in heissem Eisessig.

$C_9H_{13}O_4N_3$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.37.

Verseifung des Dioxypicolincarbonsäureesters durch Kalihydrat.

Durch Kalihydrat wird der Dioxypicolincarbonester verseift und unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung entsteht α_1-γ-Dioxy-α-picolin:



2 g des Esters vom Schmp. 206—206.5° wurden mit einer Lösung von 3 g Kalihydrat in 25 g Alkohol 2 Stunden unter Rückfluss im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von gebildeter Pottasche abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen des Alkohols auf dem Wasserbade ein Kaliumsalz, welches in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure fractionirt[1]) gefällt wurde. Man erhält das Dioxypicolin in einer Ausbeute von 0.9—1 g, entsprechend 70—80 pCt. der Theorie. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt es unter Dunkelfärbung und starker Zersetzung bei ca. 320°. Ein scharfer Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden, da die Dunkelfärbung und Zersetzung desselben schon vor dem Schmelzen, gegen 315°, beginnt.

Später fanden wir, dass das Dioxypicolin in der gleichen Ausbeute auch durch Verseifen mit wässriger Kalilauge erhalten wird. Dabei wurden zur Verseifung 2 g Ester mit 3 g Kalihydrat in 20 g Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.65. 57.56, » 5.72, 5.86, » 11.50, 11.32.

Das Dioxypicolin hat stark sauren Charakter. Es löst sich sehr leicht in Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und in Ammoniak. In sauren Alkalicarbonaten ist es schwer, aber nach einiger Zeit doch merklich löslich.

Sein basischer Charakter ist nur schwach ausgeprägt. In kalter verdünnter Salzsäure löst es sich leicht, in concentrirter Salzsäure sehr leicht; aber schon durch Verdünnen mit viel Wasser tritt theilweise Fällung ein.

In Wasser und in Alkohol ist der Körper in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme schwer löslich; völlig unlöslich ist er in Aether, Ligroïn, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol.

Aus Wasser oder Alkohol krystallisirt er in weissen seideglänzenden Nädelchen. Mit Eisenchlorid giebt er in verdünnten Lösungen goldgelbe, in concentrirteren Lösungen orangerothe bis blutrothe Färbungen.

Das beschriebene Dioxypicolin ist identisch mit dem schon früher von Collie[2]) und seinen Mitarbeitern aus Triacetsäureanhydrid und Ammoniak erhaltenen α_1-γ-Dioxy-α-picolin, für welches Collie einen Schmelzpunkt von 315° (corr. 330°) angiebt. Als wir den Schmelzpunkt für unsere Substanz corrigirten, kamen wir auf die Zahl 331.

Das Kaliumsalz des Dioxypicolins wird bei der oben beschriebenen Verseifung des Esters durch alkoholische Kalilauge beim

---

[1]) Im Ueberschuss von Salzsäure ist der ausfallende Körper löslich.
[2]) Journ. Chem. Soc. 59, 617; 61, 723; 67, 408.

Einengen erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in wenig gefärbten, stark lichtbrechenden Krystallen mit einem Molekül Alkohol.

Das lufttrockne Salz wurde im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Der Alkoholverlust betrug:

$C_6H_6O_2NK, C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 22.01. Gef. 22.11.

Im Rückstand wurde das Kalium als schwefelsaures Kalium bestimmt.

$C_6H_6O_2NK, C_2H_5.OH$. Ber. K 18.66. Gef. 18.45.

Das Kaliumsalz ist im Wasser sehr leicht löslich und giebt durch doppelte Umsetzung folgende Salze:

Das Silbersalz mittelst Silbernitrat als flockigen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser in Folge Zersetzung dunkel färbt, ohne sich zu lösen. In Salpetersäure und auch in verdünnter Essigsäure ist er löslich.

Das Quecksilberoxydsalz mittelst Quecksilberchlorid als weissen, flockigen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder abscheidet; in Mineralsäuren ist er löslich, aber nicht in verdünnter Essigsäure.

Das Kupfersalz mittelst Kupfervitriol als blaugrünen, feinkörnigen Niederschlag, der in heissem Wasser unlöslich, in Mineralsäuren und verdünnter Essigsäure löslich ist.

Das Eisenoxydsalz mittels Eisenchlorid fällt aus concentrirten Lösungen in kleinen rothbraunen Nädelchen, die mit blutrother Farbe in kaltem Wasser löslich, in heissem leicht löslich sind. Auch in Mineralsäuren ist das Salz löslich, aber nicht in Essigsäure.

Verseifung des Dioxypicolincarbonsäureesters durch Salzsäure.

Auch durch Salzsäure konnte der Ester (Schmp. 206—206.5°) verseift wurden.

2 g des Esters wurden mit ungefähr 20 ccm ca. 20-procentiger Salzsäure 10 Stunden auf freier Flamme unter Rückfluss gekocht.

Engt man alsdann nach dem Filtriren die Flüssigkeit stark ein, so scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle des salzsauren Salzes ab, die beim Erhitzen gegen 86° theilweise erweichen, sich zersetzen und wieder völlig erstarren. Der erstarrte Körper schmilzt dann gegen 320°. Das salzsaure Salz dissociirt also beim Erhitzen unter Zurücklassung der freien Base. Auch durch Wasser wird das salzsaure Salz bereits zum Theil zersetzt in Salzsäure und freies Dioxypicolin.

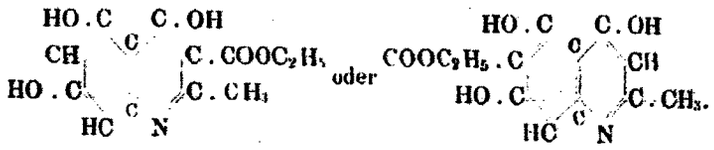
II. Condensation von Malonester (1 Molekül) mit β-Amidocrotonester (2 Molekülen).

Um zu erfahren, ob 1 Molekül Malonester auch mit 2 Molekülen β-Amidocrotonester zusammenzutreten vermag, wurde Malonester

(5 g) mit der zweifach molekularen Menge β-Amidocrotonester (8 g) in Reaction versetzt, unter ähnlichen Bedingungen, wie früher die Condensation zu gleichen Molekülen bewerkstelligt wurde, nämlich durch Erhitzen mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 18 g absolutem Alkohol, während 9 Stunden im Rohr auf 140—150°. Es zeigte sich jedoch, dass dabei nur der früher schon durch Condensation gleicher Moleküle erhaltene Körper vom Schmp. 206—206.5° erhalten wurde in einer Ausbeute von 2.5 g, entsprechend 40 pCt. (auf den Malonester berechnet).

Ein im Oelbade bei 140—150° in sonst gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab denselben Ester in derselben Ausbeute.

Nach diesem Ergebniss versuchten wir die fragliche Condensation bei Abwesenheit von Natriumalkoholat durch Erhitzen auf höhere Temperatur im Vacuum zu erreichen und erhielten dabei einen Körper, welchen wir — weitere Untersuchung vorbehalten — als einen Carbonsäureester eines Trioxychinaldins auffassen möchten:



Beim ersten Versuch wurde 1 Molekül Malonester (5 g) mit 2 Molekülen β-Amidocrotonester (8 g) unter Rückfluss im Vacuum bei 40 mm Druck im Oelbade erhitzt, dessen Temperatur allmählich von 130 auf 150° gesteigert wurde, so zwar, dass die Flüssigkeit siedete, aber auch durch den Rückflusskühler vollständig wieder condensirt wurde. Nach dem Erkalten krystallisirte ein Körper in der Ausbeute von 2 g, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Dunkelfärbung und ziemlich starker Zersetzung bei 262—263° schmolz.

Ein zweiter Versuch, bei welchem mit denselben Mengenverhältnissen und unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur allmählich auf 170° gesteigert wurde, lieferte denselben Körper in annähernd gleicher Ausbeute.

Ein dritter Versuch, der genau wie der erste, nur mit dem Unterschiede angestellt wurde, dass anstatt im Vacuum bei gewöhnlichem Druck erhitzt wurde, gab denselben Körper in etwas geringerer Menge (1.5 g).

Auch als bei den folgenden Versuchen Malonester und β-Amidocrotonester zu gleichen Molekülen (5 : 4 g) gemengt wurden und im übrigen der Reihe nach wie beim ersten, zweiten und dritten Versuche verfahren wurde, entstand derselbe Körper von 262—263° Schmelzpunkt in einer Ausbeute, welche zwischen 1.5 und 2 g wechselte.

Der auf diesen verschiedenen Wegen erhaltene Körper ist leicht löslich in heisser, löslich in kalter concentrirter Salzsäure, löslich in heissen Alkalien unter Verseifung, unlöslich in kalten Alkalien, in Soda und Ammoniak.

In Aether, Ligroïn und Benzol, sowie in kaltem Wasser und Aceton ist er unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Chloroform und Alkohol, sowie in heissem Wasser und Aceton. In kaltem Eisessig und in heissem Alkohol und Chloroform ist er schwer, in heissem Eisessig leicht löslich.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{13}O_5N$ führten.

Ber. C 59.32, H 4.95, N 5.33.
Gef. » 59.48, 59.44, » 5.20, 4.98, » 5.45, 5.46.

Darnach musste der Körper in folgender Weise entstanden sein.

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + 2\,CH_3 . C(NH_2) : CH . COOC_2H_5 = 3\,C_2H_5 . OH + NH_3 + C_{13}H_{13}O_5N.$$

Von den bei solcher Entstehungsweise möglichen Constitutionsformeln möchten wir der Beständigkeit der Verbindung halber die oben angegebene Auffassung als einen Trioxychinaldincarbonsäureester bevorzugen.

Verseifung des Esters, $C_{13}H_{13}O_5N$.

1 g des Esters (Schmp. 262 — 263°) wurde mit 2 g Kalihydrat und 20 g Alkohol 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Filtrirt man alsdann von ausgeschiedenem kohlensaurem Kalium ab und säuert die alkoholische Lösung direct mit Salzsäure an, so fällt ein Körper aus, der beim Erhitzen bis 360° unverändert bleibt. Beim Erhitzen auf einem Spatel tritt bei höherer Temperatur, ohne vorheriges Schmelzen, vollständige Verkohlung ein.

Die Verseifung gelingt in gleicher Weise, wenn man anstatt mit alkoholischer, mit 10-procentiger wässriger Kalilauge verseift.

Der Körper ist löslich in kaltem Eisessig und Nitrobenzol; fast unlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Ligroïn, Aceton und Benzol.

Der Körper hat schwach basische Eigenschaften; er löst sich in kalter concentrirter Salzsäure. Der Körper ist auch eine schwache Säure; er löst sich in Alkali, ist aber unlöslich in Soda und Ammoniak.

Lösungen in Eisessig, Wasser und Alkohol zeigen blauviolette Fluorescenz.

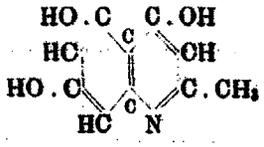
Zur Analyse wurde der Körper aus Eisessig umkrystallisirt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

$C_{10}H_9O_3N$. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 62.95, 62.68, » 4.91, 4.92, » 7.23, 7.29.

Die Verseifung ging also unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung vor sich.

$$C_{13}H_{13}O_5N + H_2O = CO_2 + C_2H_5 . OH + C_{10}H_9O_3N.$$

In dem Körper liegt wahrscheinlich das Py-3-Bz-2.4-trioxychinaldin vor:



Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

147. H. Salkowski: Ueber δ-Amidovaleriansäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Akademie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 2. April.)

Vor einer Reihe von Jahren[1]) beschrieben mein Bruder und ich eine Amidosäure von der Formel $C_5H_{11}NO_2$, welche aus den Fäulnissproducten von Fibrin und Fleisch isolirt worden war. Diese Verbindung, die besonders durch ein sehr schön krystallisirendes Golddoppelsalz, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, $AuCl_3 + H_2O$, charakterisirt war, erwies sich als verschieden von allen damals bekannten, isomeren Amidovaleriansäuren. Acht Jahre später[2]) wiesen Gabriel und Aschan nach, dass sie mit der δ-Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) identisch sei, welche in der Zwischenzeit von Schotten[3]) synthetisch dargestellt und von diesem[4]), sowie von Gabriel[5]), eingehender untersucht worden war. Schotten gewann die Säure durch Oxydation von Benzoylpiperidin mit Kaliumpermanganat und Zersetzung des so erhaltenen Benzoylderivates mit Salzsäure:

$$C_6H_5CO . NH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H + H_2O$$
$$= C_6H_5COOH + NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H,$$

Gabriel durch Erhitzen von Phtalimidopropylmalonsäureester mit Salzsäure:

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2 + 2H_2O + 2HCl$$
$$= C_6H_4(CO_2H)_2 + 2C_2H_5Cl + CO_2 + NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

[1]) Diese Berichte 16, 1191 und 1802. [2]) Diese Berichte 24, 1364.
[3]) Diese Berichte 17, 2545. [4]) Diese Berichte 21, 2238.
[5]) Diese Berichte 23, 1767.

Der Nachweis der Identität unserer Säure mit der δ-Amidovaleriansäure stützte sich hauptsächlich auf die Schmelzpunkte der freien Säure und des Golddoppelsalzes, sowie auf das indifferente Verhalten der Säure gegen Kupferoxyd, Kupferacetat und ammoniakalische Silberlösung; dagegen gelang es Gabriel nicht, die Krystallform des Goldsalzes der synthetischen und unserer Säure zu bestimmen.

Ich bin durch die Gefälligkeit meines Collegen, Hrn. Prof. Busz hierselbst, in den Stand gesetzt, diese Lücke auszufüllen und wünsche bei dieser Gelegenheit zugleich einige weitere Beobachtungen mitzutheilen, die mir nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Im Herbst 1896 erhielt ich von meinem Bruder eine beträchtliche Menge (über 40 g) des salzsauren Salzes einer bei der Fäulniss von Leim gewonnenen basischen Substanz, sowie eine kleine Menge des entsprechenden Sulfats zur näheren Untersuchung. Das Chlorid stellte sich bald als identisch mit dem der δ-Amidovaleriansäure heraus, womit also erwiesen ist, dass nicht bloss Eiweissstoffe, sondern auch der Leim bei seiner Zersetzung durch Fäulniss reiche Mengen dieser Amidosäure liefert. Die als »erste Krystallisation« bezeichnete Fraction des Chlorids (über 20 g) konnte unmittelbar zur Darstellung des Goldsalzes verwendet werden. Dieses bildete grosse, schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle, welche schon in ihrem Habitus den Krystallen des Goldsalzes der synthetischen δ-Amidovaleriansäure, die ich mir nach dem Verfahren von Schotten bereitet hatte, zum Verwechseln ähnlich sahen. Die nähere Untersuchung (s. weiter unten) bestätigte die Identität beider.

Die Analyse des lufttrocknen Goldsalzes ergab nachstehende Zahlen; No. I und II beziehen sich auf die Amidosäure aus Leim, III auf die synthetische:

I. 0.3974 g Sbst.: 0.1636 g Gold, 0.4760 g AgCl.

II. 0.2260 g verloren bei 100° 0.0100 g Wasser und gaben 0.0935 g Gold.

III. 0.2637 g verloren im Wasserbadtrockenschrank 0.0095 g Wasser und gaben 0.1092 g Gold.

$C_5H_{11}NO_2, HAuCl_4 + H_2O$.

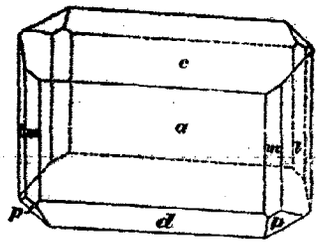
Ber.	Au 41.47,	Cl 29.89,	H_2O 3.79.
Gef.	» 41.17, 41.37, 41.41,	» 29.62,	» 4.42, 3.60.

Das Salz aus der Fäulnisssäure (ebenso das synthetische) zeigte den von Gabriel angegebenen Schmelzpunkt 86—87°; denselben oder annähernd denselben besassen auch die späteren, in der Mutterlauge des Goldsalzes sich bildenden Krystallanschüsse, welche auch dieselbe Form zeigten. Das zur Darstellung verwendete Chlorid scheint danach homogen zu sein.

Was den Wassergehalt des Goldsalzes betrifft, so ist derselbe schwer in befriedigender Uebereinstimmung mit der Formel zu er-

halten, weil das Salz bei längerem Trocknen, besonders bei höherer Temperatur, sich unter Abscheidung von Gold zu zersetzen beginnt und daher kaum auf ein constantes Gewicht zu bringen ist. Beim Trocknen in einem von kochendem Wasser umgebenen Luftbade wurde einmal fast völlige Gewichtsconstanz schon nach dem Verlust von 3.60 pCt. Wasser erreicht (Analyse 3). Im gewöhnlichen Luftbade steigt der Gewichtsverlust stets etwas höher.

Ueber die Krystallform theilte mir Hr. Prof. Busz Folgendes mit:



»Krystallsystem monoklin. $a : b : c = 1.1756 : 1 : 1.0043$; $\beta = 48^0\ 23'\ 40^0$.

Auftretende Formen $a = \infty P \infty$ (100), $c = 0P$ (001), $d = {}^4/_3 P \infty$ $(40\bar{3})$, $m = \infty P$ (110), $l = \infty \breve{P} 3$ (130), $p = + P$ $(11\bar{1})$. Ausbildung wie Figur, doch kommen auch nach der c-Axe prismatisch Krystalle vor.

Fundamentalwinkel

$$\infty \breve{P} 3 : \infty P \infty = (130) : (100) = 69^0\ 14'$$
$$\infty \breve{P} 3 : 0P = (130) : (001) = 76^0\ 23'$$
$$P : 0P = (111) : (001) = 66^0\ 18'$$

Die Identität der Krystalle aus synthetischer (I) und aus dem Leim gewonnener (II) Säure ergiebt sich aus folgenden Messungen:

		I.	II.
$\infty \breve{P} 3 : \infty P \infty$	$= (130) : (100)$	$= 69^0\ 14'$	$69^0\ 14'$
$\infty \breve{P} 3 : \infty \breve{P} 3$	$= (130) : (1\bar{3}0)$	$= 41^0\ 28'$	$41^0\ 33'$
$\infty P \infty : \infty P$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	$= 41^0\ 14'$	c. $40^0\ 40'$
$\infty P \infty : 0P$	$= (100) : (001)$	$= 48^0\ 22.5'$	$48^0\ 21'$

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, nahezu senkrecht auf a, bildet mit der Verticalaxe nach vorn den Winkel $91^1/_2{}^0$. Doppelbrechung negativ. Starke Dispersion der Axen. $\varrho < v$. Scheinbarer Axenwinkel c. 70^0.«

Ich füge hier gleich hinzu, dass die noch vorhandenen Reste des Goldsalzes der Amidovaleriansäure aus Fibrin oder Fleisch nach dem Umkrystallisiren (aus etwas salzsäurehaltigem Wasser) mit den beschriebenen identische Krystalle lieferten.

Als versucht wurde, das Goldsalz aus Wasser umzukrystallisiren, um womöglich noch schönere Krystalle zu erhalten, traten neben den weit überwiegenden Krystallen des ursprünglichen orangefarbenen Goldsalzes auch noch kleine Drusen eines blassgelben Salzes auf. Ich komme auf dasselbe sogleich zurück.

Um ausser der Krystallform des Goldsalzes noch ein anderes Kriterium zur Beurtheilung der Identität der Amidosäuren beiderlei Provenienz zu gewinnen, wählte ich die Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure, welche bei der synthetischen Darstellung direct gewonnen wird, und aus der Säure aus Leim nach dem Verfahren von Schotten, d. h. mittels Benzoylchlorid und Natronlauge leicht erhalten werden konnte. Es sei hier bemerkt, dass bei letzterem Verfahren ein in Essigester nicht völlig lösliches Product gewonnen wurde, während Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure in Essigester ausserordentlich leicht löslich ist. Das Unlösliche ist vielleicht das Dibenzoylderivat. Nach meinen Erfahrungen ist übrigens die Löslichkeit der Benzoylverbindung in Essigester für die Reindarstellung unbequem gross, man krystallisirt sie (nachdem anhängende Benzoësäure durch Ausziehen mit Aether entfernt ist) besser aus verdünntem Alkohol um.

Bei der Vergleichung des Schmelzpunktes der beiden Benzoylverbindungen stiess ich nun auf unerwartete Schwierigkeiten. Schotten giebt den Schmelzpunkt der synthetischen Verbindung zu 94° an und derselbe ist auch von Gabriel bestätigt. Ich fand nun Folgendes. Beim Erhitzen im Capillarrohr schmolz die Substanz bei 94° oder annähernd 94° mitunter anscheinend vollständig, mitunter blieben aber auch kleine Antheile ungeschmolzen, die dann erst bei 104—105° flüssig wurden; in solchen Fällen schmolz die wieder erstarrte Substanz oft erst bei 104—105° ohne vorherige Anzeichen von Verflüssigung, und regelmässig war dies der Fall, wenn die flüssige Substanz im Capillarröhrchen vor dem Erstarren mit einem Platindraht berührt worden war, der mit Substanz vom Schmp. 104° in Berührung gewesen war. Die Benzoylverbindung aus synthetischer wie aus Leim-Säure verhielt sich hierbei übrigens durchaus gleich, sodass ein Zweifel an ihrer Identität aus diesem Verhalten nicht hergeleitet werden kann. Ob dasselbe auf der Existenz verschiedener Modificationen mit verschiedenem Schmelzpunkt beruht, wie sie ja schon von mehreren Verbindungen bekannt sind, habe ich nicht entscheiden können, da ich keinen Weg auffinden konnte, der mit Sicherheit zu einer Substanz vom constanten Schmp. 94° führt.

Um jedoch wenigstens den definitiven Schmelzpunkt (so will ich den höheren nennen) mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen, ermittelte ich ihn für die synthetische Verbindung, die mir in grösserer Menge zur Verfügung stand, mittels des eingetauchten Thermometers. Die Benzoylverbindung wurde dabei in einem kleinen, in ein Paraffin-

bad eingetauchten Reagenzglase erwärmt. Hierbei wurde regelmässig beobachtet, dass zwar die der Wandung des Glases zunächst anliegenden Partikeln zu schmelzen begannen, ehe noch das Paraffinbad 100° erreicht hatte; es gelang jedoch nicht, bei dieser Temperatur und selbst bei 101.5° einen weiteren Antheil zum Schmelzen zu bringen, selbst wenn sie stundenlang constant erhalten und der Inhalt des Reagenzglases mit einem Thermometer umgerührt wurde; vielmehr trat völlige Schmelzung zu einer etwas dicklichen Flüssigkeit erst ein, wenn das Bad auf mindestens 107—108° erhalten wurde. Die wahre Schmelztemperatur wird bei dieser Methode, wie bekannt, beim Erstarren beobachtet. Nimmt man das Reagenzglas aus dem Bade, so sinkt die Temperatur des flüssigen Inhalts meist weit unter den Schmelzpunkt; während er dann unter beständigem Umrühren mit dem Thermometer zu erstarren beginnt, steigt das Thermometer wieder schnell bis 105.1° und bleibt hier einige Zeit ganz constant stehen. Diese Temperatur muss ich also als den richtigen Schmelzpunkt betrachten.

Dass übrigens die Benzoylverbindung in verschiedenen molekularen Zuständen existiren kann, ergiebt sich auch aus folgender Beobachtung. Lässt man sie aus dem Schmelzfluss ruhig erkalten, z. B. auf einem Objectträger, so erstarrt sie zu einer ziemlich durchscheinenden Krystallmasse. Nach einiger Zeit beginnt von einem oder mehreren Punkten aus in der festen Masse die Bildung einer neuen Krystallisation, die sich unter dem Mikroskop verfolgen lässt, wodurch allmählich die ganze Masse völlig weiss und undurchsichtig wird. Sie schmolz im Capillarrohr wieder bei 105°.

Goldsalz, $C_5H_{11}NO_2.AuCl_3$.

Es wurde oben erwähnt, dass beim Umkrystallisiren des normalen Chloroaurats aus Wasser die Bildung kleiner, gelblicher, meist zu sternförmigen Drusen vereinigter Krystalle beobachtet wurde. Ihre Untersuchung wurde dadurch erschwert, dass sie sich stets nur in sehr geringer Menge bilden und schwer von dem überwiegenden normalen Goldsalz zu befreien sind. Es bleibt nichts übrig, als sie auszulesen oder durch gelindes Anwärmen der ganzen Masse das orangefarbene, weitaus leichter lösliche Goldsalz wieder in Lösung zu bringen, die Lösung abzugiessen und die den gelben Kryställchen noch anhängende Lösung durch Waschen mit kleinen Mengen Wasser zu entfernen. Auf porösem Thon getrocknet, besitzen sie dann die obige Zusammensetzung. Die Kryställchen werden oft in einer für die krystallographische Untersuchung genügenden Grösse erhalten, besitzen jedoch gerundete Flächen und sind daher nicht messbar; jedenfalls sind sie, wie ihre Wirkung auf das polarisirte Licht zeigt, doppelbrechend. In kaltem Wasser sind sie zu wenig löslich, um sich um-

krystallisiren zu lassen, und beim Erwärmen damit tritt alsbald Abscheidung von Gold ein. Im Capillarrohr schmelzen sie erst oberhalb 130°, jedoch lässt sich ein bestimmter Schmelzpunkt nicht angeben, da schon unterhalb der genannten Temperatur Abscheidung von Gold erfolgt.

1. 0.0776 g hinterliessen, vorsichtig geglüht, 0.0362 g Gold.
2. 0.2505 g Sbst.: 0.1176 g Gold und 0.2571 g AgCl.
3. 0.0307 g (aus dem Goldsalz der synthetischen Säure) hinterliessen 0.0143 g Gold.

$C_5H_{11}NO_2$, $AuCl_3$.	Ber.	Au 46.84,	Cl 25.33.
	Gef.	» 46.65, 46.95, 46.6,	» 25.38.

Dieses Goldsalz ist wegen seiner ganz ungewöhnlichen Zusammensetzung nicht ohne Interesse. Ich habe wenigstens beim Blättern in der Literatur kein analoges Salz finden können. Da es jedoch kaum möglich ist, sicher festzustellen, ob nicht schon ähnliche Salze beschrieben sind, so erlaube ich mir, die Fachgenossen zu bitten, mich auf solche aufmerksam machen zu wollen. Nur bezüglich analoger Chloroplatinate findet sich eine Angabe von Anderson[1]) über zwei Verbindungen des Pyridins vor. Er giebt denselben zwar die Formeln (nach älterer Schreibweise) $C_{10}H_3PtN$, 2 HCl resp. $C_{10}H_3PtN$, 2 HCl + $C_{10}H_5N$, HCl, $PtCl_2$, indem er sie als salzsaure Salze eines Platinopyridins, $C_{10}H_3PtN$, auffasst; sie werden aber wohl richtiger mit Liebermann[2]) als $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ resp. $(C_5H_5N)_2PtCl_4$ + HCl gedeutet. Es ist übrigens bemerkenswerth, dass das neue Goldsalz mit dem ersten, vollständig salzsäurefreien, Platinsalz Anderson's in den äusseren Eigenschaften eine gewisse Uebereinstimmung zeigt; denn dieses wird als schön schwefelgelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver beschrieben.

Wenn sich nun auch die Bildung eines Salzes von vorstehender Zusammensetzung dadurch erklären lässt, dass beim Umkrystallisiren des normalen orangefarbenen Chloroaurats aus Wasser eine partielle Dissociation in obiges Salz und Salzsäure stattfinden kann, während bei der Darstellung des ursprünglichen Salzes aus der salzsauren Amidosäure und gewöhnlichem Goldchlorid, d. h. $HAuCl_4$, Salzsäure frei wird und die Krystallisation somit aus einer salzsauren Lösung erfolgt, so schien es mir bei der Ungewöhnlichkeit der Zusammensetzung doch erforderlich, weitere Beweise für die Richtigkeit meiner Auffassung beizubringen. Als solche führe ich an:

1. Das aus dem gelben Goldsalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Chlorhydrat giebt mit Goldchlorid das ursprüngliche orangefarbene Salz.

[1]) Ann. d. Chem. 96, 200.

[2]) Diese Berichte 16, 531. Die daselbst ebenfalls citirten Verbindungen von Williams sind Platinchlorür-Verbindungen und gehören nicht hierher.

2. Das gelbe Salz löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das normale orangefarbene Salz. Geht man von einer bekannten Menge des gelben Salzes aus und bestimmt die des normalen nach der Verflüchtigung der überschüssigen Salzsäure und des Wassers im Kalkexsiccator, so erhält man die berechnete Gewichtszunahme.

0.1402 g gelbes Salz gaben so 0.1591 g orangefarbenes von der bekannten Krystallform. Das Gewicht hatte also um 0.0189 g zugenommen, während der Zuwachs der Formel $C_5H_{11}NO_4, AuCl_3$ um $HCl + H_2O$ 0.0182 verlangt.

Es versteht sich hiernach, dass aus salzsauren Lösungen stets das orangefarbene Salz erhalten wird. Die Krystalle desselben zeigen bei einem grösseren Gehalt der Lösung an freier Salzsäure eine hemimorphe Ausbildung in der Weise, dass an den Enden der nach der b-Axe prismatisch verlängerten Krystalle verschiedene Flächen vorherrschen.

3. Endlich ist es mir auch gelungen, das in Rede stehende Salz direct aus freier α-Amidovaleriansäure und dem Goldchlorid $AuCl_3$, welches man nach dem Verfahren von Thomsen[1]) leicht darstellen kann, zu bereiten. Man begegnet hierbei aber Schwierigkeiten, die theils in der offenbar geringen Reactionsfähigkeit des Goldchlorids, theils in seiner Neigung, sich unter Abscheidung von Gold zu zersetzen, begründet sind.

Beim Vermischen der Lösungen von Amidosäure und Goldchlorid scheidet sich zunächst ein amorpher bräunlicher Niederschlag in nicht sehr erheblicher Menge ab, der im trocknen Zustande beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zeigt und daher vielleicht dem Knallgold analog zusammengesetzt ist. Das Filtrat trübt sich meistens auf's Neue. Nachdem man die Trübungen eventuell durch mehrmalige Filtration entfernt hat, scheidet sich endlich aus der Lösung, die mittlerweile statt der anfangs bräunlichen, vom $AuCl_3$ herrührenden Färbung eine mehr und mehr orangegelbe angenommen hat (ein Zeichen der eintretenden Verbindung) das gewünschte Salz entweder direct in gelben Kryställchen oder auch zunächt als Oeltröpfchen ab, die allmählich krystallinisch erstarren. Es scheint für die Bildung des neuen Salzes vortheilhaft zu sein, wenn die Lösung gleichzeitig das normale Chloroaurat enthält, was man in verschiedener Weise bewirken kann. Ferner ist es wichtig, dass die Amidosäure im Ueberschuss vorhanden ist; mit der berechneten Menge $AuCl_3$ angestellte Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Während der beschriebenen Vorgänge tritt auch häufig schon Abscheidung von Gold theils auf der Oberfläche der Lösung, theils an den Wandungen des Gefässes ein, sodass es schwer hält, ein zur

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 13, 337; Thermochemie III, 384.

Analyse geeignetes Präparat zu bekommen, während die blosse Identificirung des Salzes namentlich mit Hilfe des Mikroskops sehr leicht an der charakteristischen Gestalt der Krystalle auszuführen ist. Dennoch konnten kleine Mengen hinreichend analysenrein isolirt werden[1]).

1. 0.0289 g hinterliessen bei vorsichtigem Glühen 0.0134 g Gold.
2. 0.1519 g: 0.0711 g Gold und 0.1526 g AgCl.

Ber. Au 46.84, Cl 25.33.
Gef. » 46.4, 46.81, » — 24.85.

No. 1 war aus einer Lösung erhalten, die gleichzeitig normales Chloraurat enthielt, No. 2 unter ausschliesslicher Verwendung von freier Amidosäure und $AuCl_3$-Lösung.

Ich beabsichtige, die Bildung analoger Goldsalze und eventuell auch Platinsalze weiter zu verfolgen.

---

148. W. Marckwald und A. Chwolles: Ueber die Theorie der Spaltung racemischer Verbindungen durch optisch-active Körper.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. April.)

Seine Entdeckung, dass die Traubensäure mit optisch-activen Pflanzenbasen sich nur unter Zerfall in die beiden activen Componenten zu Salzen vereinigt, dass aus einer Auflösung äquimolekularer Mengen von Traubensäure und Cinchonicin in Wasser zunächst nur linksweinsaures Salz, beim Ersatz der genannten Base durch Chinicin nur Rechtstartrat auskrystallisirt, hat Pasteur durch Annahme einer Verschiedenheit der Affinitäten der beiden optisch-activen Säuren gegenüber einer optisch-activen Base deuten wollen. In seinen 1861 erschienenen »Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels«[2]) findet sich der Satz:

»Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern.«

Mit unseren heutigen theoretischen Vorstellungen ist die Anschauung, dass zwei Säuren von völlig gleicher Affinitätsgrösse gegenüber gewissen Basen, wie immer geartet, ihre Affinität ändern und ungleichwerthig erscheinen sollten, kaum zu vereinen. Auch giebt die

[1]) Während des Druckes der Abhandlung ist die Gewinnung etwas grösserer Mengen (über 1 g) des ganz reinen Salzes gelungen.

[2]) Vergl. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften.

inzwischen aufgestellte und allgemein anerkannte van't Hoff-Le Bel'sche Hypothese eine einfache und einleuchtende Erklärung der Pasteur'schen Entdeckung an die Hand. Zwei entgegengesetzt optisch-active, stereoisomere Verbindungen müssen in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, abgesehen von Krystallform, optischem Drehungsvermögen u. s. w. völlig übereinstimmen, also auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen. Sie können daher, wenn sie zu gleichen Theilen in einer Lösung enthalten sind, nicht durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Führt man aber die beiden enantiomorphen Verbindungen durch Vereinigung mit irgend einem asymmetrischen Atomcomplex in zwei Verbindungen über, welche nicht mehr Spiegelbildformen von einander sind, so müssen zwei isomere Körper entstehen, welche in chemischen und physikalischen Eigenschaften, z. B. in den Löslichkeitsverhältnissen, unterschieden sind. Das Gemisch zweier solcher Verbindungen wird sich im Allgemeinen durch fractionirte Krystallisation aus einem Lösungsmittel trennen lassen.

Einen solchen Fall stellen nun die Salze zweier optisch-activer, stereoisomerer Säuren mit ein und derselben optisch-activen Base dar. Dieselben lassen sich durch die allgemeinen (Projections)-Formeln:

$$\begin{array}{ccc} & R_2 & \\ R_1 & . C . & R_3 \\ R_4 & . C . & R_6 \\ & R_5 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & R_2 & \\ R_3 & . C . & R_1 \\ R_4 & . C . & R_6 \\ & R_5 & \end{array}$$

darstellen, welche nicht Spiegelbilder von einander sind. Daraus würde sich erklären, weshalb solche Salze aus dem äquimolekularen Gemisch ihrer Lösung nicht zu gleichen Theilen auskrystallisiren. Das schwerer lösliche der beiden Salze wird sich zuerst rein, oder doch in vorwiegender Menge, ausscheiden.

Obwohl sich diese Erklärung des Spaltungsvorganges bei der Vereinigung racemischer Säuren mit optisch-activen Basen aus der Theorie ohne Weiteres ergiebt, ist sie doch bisher nicht nur nicht klar ausgesprochen worden, sondern es hat sich im Gegentheil die oben angeführte Pasteur'sche Auffassung bis in die neueste Zeit[1]), wenn auch vielfach variirt, erhalten. Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, auf experimentellem Wege den Nachweis zu erbringen, dass die Affinitätsgrösse zweier entgegengesetzt optisch activer Säuren auch dann gleich erscheint, wenn dieselben einer optisch-activen Base gegenüber stehen.

[1]) Vergl. Chr. Winther, Zur Theorie der Spaltung racemischer Formen. Diese Berichte 28, 3000.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass ein Versuch in dieser Richtung schon vor einer Reihe von Jahren von H. Jahn[1]) ausgeführt worden ist. Dieser bestimmte die Neutralisationswärmen von *d*- und *l*-Weinsäure mit Nicotin und fand dieselben übereinstimmend. Die gleiche Uebereinstimmung ergab die, wenn auch indirect, bestimmte Neutralisationswärme derselben Säuren mit Morphin. Indessen sind diese Ergebnisse deshalb nicht völlig beweiskräftig, weil ja die Neutralisationswärme nicht als Maass der Affinität angenommen werden kann.

Wir haben drei principiell verschiedene Wege eingeschlagen, um die gestellte Frage zu beantworten. Wir haben die Siedepunktserhöhung festgestellt, welche entsprechende Mengen von saurem *d*-weinsaurem und *l*-weinsaurem Cinchonin in Wasser hervorrufen, und fanden dieselben identisch. Bei Ungleichheit der Affinitäten hätte sich die Verschiedenheit der hydrolytischen oder elektrolytischen Dissociation durch eine Differenz in den Siedepunkten entsprechend concentrirter Lösungen der Salze documentiren müssen.

Ferner wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von *d*- und *l*-weinsaurem Methylester durch Nicotin verglichen, und als gleich befunden.

Endlich wurde inactive Methyläthylessigsäure, sowie auch inactive Mandelsäure mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge Brucin in verdünnter wässriger Lösung zusammengebracht und die überschüssige Säure mit Aether der Lösung entzogen. Die so abgeschiedenen Säuren waren inactiv, während sie optisch-activ hätten sein müssen, wenn eine der beiden optischen Modificationen einen grösseren Antheil der zur Neutralisation dargebotenen Base für sich beansprucht hätte, als die andere. Das Ergebniss besonders dieser letzteren Versuche steht keineswegs im Widerspruch mit den Beobachtungen, welche Liebermann[2]) bei der Spaltung des Zimmtsäuredibromids mittels des Strychnins gemacht hat. Nur die von Liebermann gegebene theoretische Erklärung ist mit unseren Resultaten nicht vereinbar. Liebermann fand, dass, wenn Zimmtsäuredibromid mit der Hälfte der theoretischen Menge Strychnin in alkoholischer Lösung zusammengebracht wird, aus der Lösung vorwiegend das Salz der Rechtssäure auskrystallisirt. Dass dies der Fall ist, rührt aber lediglich davon her, dass dieses Salz schwerer löslich ist, als dasjenige der Linkssäure. Würden wir bei unseren Versuchen mit der Methyläthylessigsäure die Concentrationsverhältnisse so gewählt haben, dass ein Theil des gebildeten Brucinsalzes auskrystallisirt

[1]) Wiedemann's Ann. d. Phys. u. Chem. 43, 306.

[2]) Diese Berichte 26, 245.

wäre, so wäre in Folge der geringeren Löslichkeit des linksvalerian-sauren Brucins[1]) dieses vorwiegend abgeschieden worden und Aether hätte aus der Lösung demgemäss eine rechtsdrehende Valeriansäure ausgezogen.

Versuche mit den Tartraten des Cinchonins.

Die sauren Tartrate des Cinchonins sind bereits verschiedentlich beschrieben worden. Das Rechtssalz krystallisirt mit vier, das Linkssalz mit einem Molekül Krystallwasser. Auch das neutrale *d*-weinsaure Cinchonin war bekannt und sein Krystallwassergehalt bestimmt. Dagegen scheint das neutrale *l*-weinsaure Salz noch nicht dargestellt worden zu sein. Bei dem Versuche es zu gewinnen beobachteten wir, dass sich das Cinchonin in der zur Neutralisation erforderlichen Menge *l*-Weinsäure nicht völlig auflöste. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich schöne Krystalle des neutralen Salzes ab, welche aber wiederum nicht unzersetzt umkrystallisirt werden können. Durch Wasser wird das Salz also theilweise hydrolytisch gespalten. Es geht neben neutralem auch etwas saures Salz in Lösung, während sich freies Cinchonin als Bodenkörper abscheidet. Das neutrale *l*-Tartrat enthält, wie das *d*-Tartrat, zwei Moleküle Krystallwasser (ber. 4.65 pCt. H_2O; gef. 4.9 pCt.). Das neutrale *d*-weinsaure Cinchonin wird in derselben Weise wie das *l*-Salz hydrolytisch gespalten. Es wurden daher nur die Lösungen der Bitartrate in Bezug auf ihre Siedetemperaturen untersucht.

Ueber die Einzelheiten dieser Versuche wird in der nachfolgenden Abhandlung eingehend berichtet. Hier sei daher nur das Endergebniss mitgetheilt. Für die vorliegende Frage war es nur von Interesse, die Siedepunktserhöhungen zu vergleichen, welche gleiche Mengen *d*- und *l*-Salz in derselben Gewichtsmenge Wasser bewirken. Dabei war aber der verschiedene Krystallwassergehalt der beiden Salze so zu berücksichtigen, dass die zu vergleichenden Lösungen gleiche Gewichtstheile der wasserfreien Salze auf gleiche Mengen Gesammtwasser enthielten.

In der folgenden Tabelle ist unter A die auf 25 ccm Wasser angewandte Menge der krystallwasserhaltigen Salze in Grammen, unter B die in der Lösung auf 100 g Wasser enthaltenen Gewichtsmengen der wasserfreien Salze ebenfalls in Grammen, unter C die Siedepunktserhöhung gegenüber reinem Wasser in Celsiusgraden aufgeführt.

---

[1]) O. Schütz und W. Marckwald, diese Berichte 29, 52.

d-Tartrat enthält 13.9 pCt. Krystallwasser			*l*-Tartrat enthält 3.9 pCt. Krystallwasser		
A	B	C	A	B	C
2.9510	10.0	0.166°	2.6120	10.0	0.165°
2.2044	7.5	0.128°	1.9571	7.5	0.129°
1.4636	5.0	0.085°	1.3084	5.0	0.088°
0.8754	3.0	0.068°	0.7814	3.0	0.065°

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die Siedepunktserhöhungen bei beiden Salzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler genau übereinstimmen.

Versuche mit Weinsäureestern.

Die Methylester der *d*- und *l*-Weinsäure sind krystallisirte Verbindungen[1]); deshalb haben wir diese Ester zu unseren Versuchen gewählt und ihre Verseifungsgeschwindigkeit durch Nicotin verglichen.

Der Rechtsweinsäureester wurde nach der Fischer'schen Methode dargestellt und vermittelst einiger uns von Hrn. Prof. Anschütz freundlichst überlassener Kryställchen leicht zur Krystallisation gebracht. Dagegen wollte nach dem gleichen Verfahren bereiteter Linksweinsäureester, von welchem Präparat uns eine krystallisirte Probe nicht zur Verfügung stand, auch nach wochenlangem Stehen nicht krystallisiren. Ebensowenig erhielten wir den Ester in Krystallen, als wir ihn aus dem Silbersalz der *l*-Weinsäure mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung darstellten. Als wir aber den Methylalkohol bei letzterem Versuch durch Chloroform ersetzten, krystallisirte der im Vacuum destillirte Ester schon nach 24-stündigem Stehen.

Die Verseifungsversuche sollten in wässriger Lösung vorgenommen werden. Nun haben schon Anschütz und Pictet beobachtet, dass die wässrigen Lösungen der Weinsäureester alsbald saure Reaction annehmen. Es musste daher zunächst geprüft werden, ob reines Wasser die Ester so schnell verseift, dass unsere Versuche dadurch gestört werden konnten. Es zeigte sich indessen, dass eine etwa einprocentige wässrige Lösung der Ester in der Kälte nach halbstündigem Stehen zwar deutlich sauer reagirt, aber noch kaum messbare Mengen freier Säure enthält.

Da die Weinsäuremethylester an der Luft zerfliesslich sind, so bot die Herstellung von $^1/_{10}$-Normallösungen, welche wir für unsere Versuche anwenden wollten, Schwierigkeiten. Wir verfuhren daher

[1]) Vergl. Anschütz und Pictet, diese Berichte 13, 1176.

so, dass wir, anstatt 0.89 g Ester zu 100 ccm aufzulösen, eine beliebige Menge des Esters genau abwogen und im Verhältniss von 0.89 auf 100 in Wasser lösten. Die so bereiteten Lösungen waren also nur etwas schwächer als $^1/_{10}$-normal, in jedem Falle aber völlig gleich zusammengesetzt.

Der Reinheitsgrad der Ester liess sich genauer als durch eine Verbrennung so ermitteln, dass die Ester mit überschüssiger $^1/_{10}$-normaler Kalilauge verseift und die Lauge zurücktitrirt wurde. Es wurden auf diese Weise drei Lösungen geprüft:

I. 0.89 g *d*-Ester zu 100 ccm in Wasser gelöst.
II. 1.0799 » » in 121.3 » Wasser gelöst.
III. 1.0895 » *l* Ester » 122.4 » » »

Von diesen Lösungen wurden je dreimal 20 ccm zur Titration verwendet. Die Versuche ergaben im Mittel anstatt 100

für I 99.84 pCt. Ester
» II 99.77 » »
» III 99.68 » »

Die Ester waren demnach als sehr rein zu betrachten. Die Differenz zwischen I und II zeigt zugleich den bei der Bereitung der $^1/_{10}$-Normallösung nach der incorrecten Methode begangenen Fehler an.

Das Nicotin kam gleichfalls in $^1/_{10}$-Normallösung zur Anwendung, d. h. die Lösung enthielt, da Nicotin sich bei der Titration sowohl mit Salzsäure, als mit Weinsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator wie eine einsäurige Base verhält, 16.2 g Nicotin im Liter.

Die Verseifungsversuche wurden stets so vorgenommen, dass je 20 ccm der $^1/_{10}$-normalen Ester- und Nicotin-Lösung, von denen erstere stets frisch bereitet war, mit einander gemischt wurden. Bei einem Theil der Versuche wurde die Mischung in einen Wasserreservoir, dessen Temperatur 17.5° betrug, eine genau gemessene Zeit stehen gelassen und dann mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurücktitrirt. Eine andere Versuchsreihe wurde bei einer Temperatur von 40° vorgenommen. Das bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Gemisch wurde in verschlossenen, weiten Reagenzgläsern in ein auf der gewünschten Temperatur gehaltenes grosses Wasserreservoir eingesetzt, in welchem das Reagenzglasstativ durch eine Turbine in rotirende Bewegung um seine verticale Axe versetzt wurde. In etwa 5 Minuten nahmen so die Lösungen die Temperatur des Bades an.

Die Zeitdauer der Verseifung wurde vom Moment der Herstellung der Mischung bis zur Herausnahme der Mischung aus dem Heizbade gerechnet. Die Mischung wurde hierauf durch Eiswasser schnell abgekühlt und dann titrirt.

Die so gewonnenen Ergebnisse giebt die folgende Tabelle wieder, aus welcher die völlige Uebereinstimmung in den Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Weinsäuremethylester erhellt.

Temperatur	Dauer	*d*-Weinsäureester		*l*-Weinsäureester	
		verseifter Ester pCt.	Mittel	verseifter Ester pCt.	Mittel
17.5°	40 Min.	a) 9.0 b) 8.9	8.95	a) 9.0 b) 9.2	9.1
»	1 Std.	a) 10.0 b) 10.0	10.0	a) 10.2 b) 9.8	10.0
»	2 Std.	a) 14.0 b) 14.6	14.3	a) 14.2 b) 14.4	14.3
»	4 Std.	a) 19.6 b) 19.8	19.7	a) 19.8 b) 20.0	19.9
40°	1 Std.	a) 25.8 b) 26.2	26.0	a) 25.8 b) 26.3	26.05
»	2 Std.	a) 32.7 b) 32.7	32.7	a) 32.9 b) 32.7	32.8
»	4 Std.	a) 40.6 b) 40.4	40.5	a) 40.4 b) 40.2	40.3

Versuche mit 2-Methylbutansäure und Mandelsäure.

15 g inactiver Methyläthylessigsäure wurden mit 34 g Brucin und etwa 200 ccm Wasser in der Wärme zur Lösung gebracht und nach dem Erkalten die Lösung mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand über Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Das völlig einheitliche Destillat bestand aus inactiver Valeriansäure. Die Säure wurde im 100 mm-Rohr bei Natriumlicht in einem Polarisationsapparate geprüft, welcher eine Ablenkung von 0.05° noch zuverlässig zu erkennen gestattete. Da die active Valeriansäure im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = 16.7°$ zeigt, so hätte eine Beimengung von 0.3 pCt. activer Säure sich sicher bemerkbar machen müssen.

17 g inactive Mandelsäure und 26 g Brucin wurden in 250 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, die erkaltete Lösung mit Aether erschöpft und der ätherische Auszug eingedunstet. Die zurückbleibende Mandelsäure durfte einer Reinigung durch Umkrystallisiren offenbar nicht unterzogen werden. Sie wurde daher direct in Eisessig gelöst, obwohl durch die scharfe Salpetersäurereaction eine Verunreinigung an Brucin nachgewiesen werden konnte. Die 30-procentige Lösung war gelb gefärbt, was die Beobachtung im Polarisationsapparat ein wenig beeinträchtigte. Es wurde eine Ablenkung von etwa 20′ nach rechts bei einer Rohrlänge von 200 mm beobachtet. Nun giebt Lewkowitsch[1]) an, dass eine 17.5 pCt. enthaltende Eisessiglösung der

[1]) Diese Berichte 16, 1567.

activen Mandelsäure im 100 mm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = 35.8^0$ zeigt.

Daraus berechnet sich, dass bei unserem Versuche eine Mandelsäure resultirte, die jedenfalls weniger, als 0.3 pCt. activer Säure beigemengt enthielt. Vorausgesetzt selbst, dass die geringe, beobachtete Drehung von activer Mandelsäure herrührte, so würde diese Beobachtung noch keineswegs die völlige Gleichheit der Affinitäten der beiden activen Mandelsäuren wiederlegen, vielmehr darauf zurückzuführen sein, dass mandelsaures Brucin in Aether nicht absolut unlöslich ist.

Nachschrift. Die im Vorstehenden behandelte Frage steht mit der in dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte[1]) von Ladenburg erörterten, ob nämlich zwei stereoisomere Verbindungen, welche »unvollständige Spiegelbilder« darstellen, racemische Verbindungen zu bilden vermögen, nur in einem entfernteren Zusammenhang. Da indessen Ladenburg auf meine gelegentlichen, mündlichen Aeusserungen zu dieser Frage Bezug genommen hat, so möchte ich meinen Standpunkt kurz präcisiren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass Spiegelbildformen in der Regel im krystallisirten Zustand Racemie zeigen. Ob racemische Verbindungen in Lösungen überhaupt, insbesondere aber in verdünnten Lösungen existiren, scheint mir noch unerwiesen. Gegen die Annahme, dass auch »unvollständige Spiegelbilder« das Phänomen der Racemie zeigen können, sprachen bisher alle Erfahrungen und, da eine ausreichende Theorie der Racemie nicht besteht, so wird man so lange berechtigt sein, ein empirisches Gesetz anzuerkennen, bis irgend eine Thatsache aufgefunden ist, welche dem widerspricht. Durch die interessanten Untersuchungen, welche Ladenburg jetzt mittheilt, hält der Autor selbst die Existenz der »partiellen Racemie« noch nicht für erwiesen. Den weiteren Versuchsergebnissen darf daher mit Spannung entgegen gesehen werden.

Berlin, im April 1898.

W. Marckwald.

[1]) Diese Berichte 31, 524.

149. W. Marckwald und A. Chwolles: Ueber die Siedepunktsbestimmung wässriger Lösungen im Beckmann'schen Apparate.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. April.)

Die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen erforderten möglichst genaue Bestimmungen der Siedepunkte wässriger Lösungen der Cinchonintartrate. Da die bei dieser Gelegenheit gesammelten Erfahrungen allgemein bei der Anwendung des Beckmann'schen Apparates zur genauen Bestimmung des Siedepunktes wässriger Lösungen verwerthet werden können, so wollen wir unsere Versuchsanordnung und die Ergebnisse im Folgenden mittheilen. Denn es hat sich gezeigt, dass man bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln mit diesem Apparate sehr viel bessere Resultate erhalten kann, als dies die Angaben in der Literatur[1]) vermuthen liessen.

Zunächst ist es beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen unbedingt erforderlich, sich von den Schwankungen des Luftdruckes dadurch unabhängig zu machen, dass man zwei Siedeapparate neben einander aufstellt, von denen der eine mit reinem Wasser, der andere mit der Lösung beschickt ist, sodass sich der Siedepunkt der Lösung aus der Differenz zwischen den Thermometerständen beider Apparate berechnet. Ruft doch die Aenderung des Barometerstandes um 0.1 mm bereits eine Aenderung des Siedepunktes um 4 Tausendstel Grad hervor!

Thermometer.

Um die Fixpunkte der beiden Beckmann'schen Thermometer mit einander zu vergleichen, wurden beide Apparate zuerst mit reinem Wasser beschickt. Dabei zeigte sich, dass die Differenz der Thermometerstände, anstatt constant zu sein, sich beständig verkleinerte, wie aus Tabelle I zu ersehen ist.

Tabelle I.

Ablesungen.		Differenz.
3.300°	0.760°	2.540°
388	750	538
282	744	538
271	737	534
251	722	529
3.266°	0.741°	2.525°
260	738	522
253	739	514
236	732	504
227	723	504
3.143°	0.639°	2.504°
140	643	497

[1]) Vergl. P. Fuchs, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 72.

Die Ablesungen sind sowohl hier, wie auch später, in Stundenpausen gemacht worden. Die durch einen Strich getheilten Beobachtungen sind im Laufe je eines Tages ausgeführt worden. Diese constante Abnahme konnte nur durch eine elastische Nachwirkung bei einem der Thermometer erklärt werden. Im Laufe von $2^1/_2$ Tagen hat sich die Differenz um 0.043° verkleinert.

Daher wurden beide Thermometer einen Monat lang täglich in Glycerin auf 120—160° erhitzt und jeden Abend in der Flüssigkeit langsam erkalten gelassen.

Nachdem die Thermometer auf diese Weise behandelt waren, wurden wieder die fixen Punkte der Thermometer für siedendes Wasser bestimmt. Die Tabelle II giebt die erhaltenen Zahlen an; wie man sieht, schwanken die Differenzgrössen um das Mittel von 2.615°, die Abweichungen nach oben und nach unten betragen nicht mehr als 0.005°.

Tabelle II.

Ablesungen		Differenz	Mittel
4.627°	2.017°	2.610°	
629	017	612	
638	020	618	
638	022	616	2.615°
4.640°	2.025°	2.615°	
647	027	620	
647	030	617	
648	035	613	

Nachdem die später anzuführenden Versuche ausgeführt waren, was etwa 2 Monate in Anspruch genommen hat, wurden wiederum die fixen Punkte der Thermometer für siedendes Wasser bestimmt. In Tabelle III sind diese Angaben zusammengestellt.

Tabelle III.

Ablesungen		Differenz	Mittel
4.373°	1.758°	2.615°	
370	760	610	
359	748	616	2.613°
348	733	615	
358	747	611	

Der Mittelwerth der Differenzen weicht allerdings hier von demjenigen der Tab. II ab, aber nur um den minimalen Betrag von 0.002°. Die Abweichungen nach oben und unten betragen hier nicht mehr als 0.003°.

Berechnet man den mittleren und wahrscheinlichen Fehler jeder einzelnen Beobachtung fm und fw der Tabellen II und III und diejenigen der Gesammtmittel Fm und Fw nach der Methode der kleinsten

Quadrate, so ergiebt sich in Tab. II $fm = \pm 0.003^0$, $fw = \pm 0.002^0$; $Fm = \pm 0.001$, $Fw = \pm 0.0008$ und genau dieselben Grössen in Tabelle III.

Siederohr.

Am haltbarsten und besten zeigten sich die Siederohre aus Jenenser Glas mit eingeschmolzenem dünnem Platindraht.

Die Rohre aus Thüringer Glas mit diekem Platindraht oder mit einfacher Einschmelzung von einem Tropfen rothen Glases sprangen an der Einschmelzstelle schon nach 1—2-tägigem Gebrauch.

Brenner.

Zum Heizen wurden Kranzbrenner benutzt, welche im Durchmesser etwas weiter waren als die Porcellanmäntel, und fast rechtwinklig gebogene, mit einer gewöhnlichen Gasbrennerdüse versehene Messingröhren, welche eine lange, dünne, leuchtende Flamme lieferten, die unter das Siederohr, jedoch ohne dasselbe zu berühren, kam. Sowohl diese Mittelflamme, wie die Kranzbrenner waren, nach dem Vorgange von Beckmann, an Stative geschraubt, welche ungefähr 10 cm vom Apparate entfernt waren, sodass dadurch die Gefahr, dass die Gummischläuche von der Hitze oder beim Zurückschlagen der Flamme schmelzen könnten, ausgeschlossen war. Die Schläuche waren sämmtlich mit Schraubklemmen versehen, welche die Regulirung der einzelnen Flammen ermöglichten. Beim Anfang des Versuches wurden nur die Kranzflammen, und diese auch nur sehr klein, angezündet, und nachdem die Thautropfen vom Siederohre verschwunden waren (was durch die Glimmerplättchen im Porcellanmantel zu sehen war), wurden allmählich die Flammen vergrössert und nur zuletzt die mittlere Flamme mit derselben Vorsicht angezündet. Bis die Temperatur sich constant einstellte, dauerte es gewöhnlich (von Anfang an gerechnet) $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunden.

Um den Luftzug abzuhalten, waren die Apparate mit Papptafeln, welche mit Natronwasserglas bestrichen waren, geschützt.

Beobachtungen.

Es ist überflüssig, zu erwähnen, dass alle schon früher besonders von Beckmann vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beachtet worden sind.

Wie die Lösungen der Cinchonintartrate unter Berücksichtigung ihres Krystallwassergehaltes für die Versuche bereitet worden sind, ist bereits in der vorausgehenden Abhandlung mitgetheilt worden, wo sich auch das Endergebniss der Versuche zusammengestellt befindet. Die folgenden Tabellen verzeichnen die einzelnen Beobachtungen unter Gegenüberstellung der Resultate, welche bei gleich concentrirten Lösungen von *d*- und *l*-weinsaurem Cinchonin erhalten wurden. Die erste Columne giebt den Siedepunkt der Lösung, die zweite den gleich-

zeitig beobachteten des reinen Wassers an, die dritte die Differenz. In der vierten Columne sind nach einander aufgeführt: 1. Die durchschnittliche Differenz der ganzen Beobachtungsreihe, 2. der aus dieser Zahl berechnete Werth der Siedepunktserhöhung, welche das gelöste Salz dem Wasser ertheilt, 3. die grösste Abweichung vom Mittelwerth. In Bezug auf 2. ist zu bemerken, dass als Differenz der Fixpunkte der Thermometer auf Grund der in Tabelle II und III mitgetheilten Beobachtungen die Zahl 2.614° in Rechnung gestellt ist.

Bei den Beobachtungen der Tabelle V und der einen Hälfte (rechts) von Tabelle VII sind die Thermometer in den Apparaten absichtlich vertauscht worden.

Tabelle IV.

10-proc. Lösung *d*-weins. Cinchonin				10-proc. Lösung *l*-weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung.	Siedepunkt des reinen Wassers.	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
4.809°	2.032°	2.777°		4.915°	2.135°	2.780°	
808	027	781		909	130	779	
806	026	780	1. 2.779°	917	140	777	1. 2.779°
805	020	785	2. 0.165°				2. 0.165°
4.878°	2.100°	2.778°	3. +0.006°	4.840°	2.065°	2.775°	3. —0.004°
870	093	777		840	058	782	
870	092	778		840	060	780	

Tabelle V.

7.5-proc. Lösung *d*-weins. Cinchonin				7.5-proc. Lösung *l*-weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
1.307°	3.793°	2.486°		1.568°	4.055°	2.487°	
280	763	483	1. 2.486°	564	054	490	1. 2.485°
221	711	490	2. 0.128°	580	061	481	2. 0.129°
1.191°	3.679°	2.488°	3. +0.004°	1.593°	4.073°	2.480°	3. +0.005°
188	673	485		630	112	482	
				647	135	488	

Tabelle VI.

5-proc. Lösung *d*-weins. Cinchonin				5-proc. Lösung *l*-weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
4.279°	1.579°	2.700°		4.528°	1.830°	2.698°	
283	579	704	1. 2.699°	584	832	702	1. 2.702°
			2. 0.085°	538	835	703	2. 0.088°
4.483°	1.787°	2.696°	3. + 0.005°	4.639°	1.936°	2.703°	3. — 0.004°
487	788	699		647	943	704	
487	789	698					

Tabelle VII.

3-proc. Lösung *d*-weins. Cinchonin				3-proc. Lösung *l*-weins. Cinchonin			
Siedepunkt der Salzlösung.	Siedepunkt des reinen Wassers.	Differenz.	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth	Siedepunkt der Salzlösung	Siedepunkt des reinen Wassers	Differenz	1. Durchschnitt. 2. Siedep.-Erhöhung. 3. Grösste Abweich. v. Mittelwerth
3.993°	1.313°	2.680°		2.013°	4.558°	2.545°	
974	291	683		1.979°	526	547	
956	273	688	1. 2.682°	953	501	548	1. 2.549°
952	276	676	2. 0.068°	930	475	545	2. 0.065°
3.952°	1.273°	2.679°	3. — 0.006°	1.483°	4.037°	2.554°	3. 0.005°
953	271	682		470	020	550	
954	270	684		456	008	552	
953	268	685		449	003	552	

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Beobachtung fm der Tabelle IV beträgt nicht mehr, als $\pm 0.003^0$, derjenige des Gesammtmittels Fm $\pm 0.001^0$; der wahrscheinliche Fehler jeder einzelnen Beobachtung $fw \pm 0.002^0$, derjenige des Gesammtmittels $Fw \pm 0.0008$. In der Tabelle V ist fm nicht grösser, als $\pm 0.004^0$, $Fm \pm 0.002^0$, $fw \pm 0.002^0$, $Fw \pm 0.001^0$. In der Tabelle VI beträgt fm nicht mehr, als $\pm 0.003^0$, $Fm \pm 0.001^0$, $fw \pm 0.002^0$, $Fw - \pm 0.0009^0$. In der Tabelle VII ist fm nicht grösser, als $\pm 0.003^0$, $Fm \pm 0.001^0$, $fm \pm 0.002$ und Fw ± 0.0008.

Berlin, im April 1898.

150. E. Besthorn und H. Byvanck: Ueber Amido-α-Oxy-Lepidin und Lepidinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. März.)

Als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche hatten wir grössere Mengen von Lepidinsäure [1]) nöthig. Da das Lepidin, aus dem bisher ausschliesslich diese Säure gewonnen worden ist, ein sehr schwer zugänglicher Körper ist, haben wir uns bemüht, eine andere Darstellungsweise für die Lepidinsäure ausfindig zu machen.

Zu dem Ende schienen uns vor Allem die Verbindungen in Betracht zu kommen, die aus Acetessigester und primären aromatischen Aminen erhalten worden sind. Bekanntlich hat Knorr[2]) aus Acetessigester und Anilin zunächst ein Acetessiganilid dargestellt und dieses mit concentrirter Schwefelsäure in α-Oxy-Lepidin übergeführt. Während die Bildung des α-Oxy-Lepidins aus dem Anilid quantitativ verläuft, erhält man an Acetessiganilid nur wenig mehr als $^1/_3$ der theoretischen Ausbeute, und diese scheint auch nicht durch Variiren der Versuchsbedingungen wesentlich verbessert werden zu können.

Um eine glatter verlaufende Reaction in dieser Richtung zu erzielen, haben wir Acetessigester auf verschiedene aromatische Monamine und Diamine einwirken lassen und haben schliesslich in dem *m*-Phenylendiamin die Verbindung gefunden, die sich für unsere Zwecke am besten eignete.

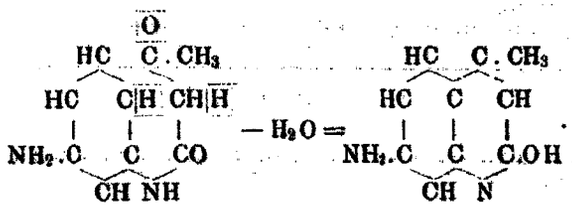
Lässt man äquimolekulare Mengen Acetessigester und *m*-Phenylendiamin unter denselben Bedingungen auf einander einwirken, wie sie Knorr bei der Darstellung seines Acetessiganilids eingehalten hat, so wird direct und in einer Ausbeute von circa 80 pCt. der Theorie Amido-α-Oxy-Lepidin gebildet. Die Reaction geht also hierbei gleich bis zum Lepidin-Derivat, während im analogen Fall beim Acetessigester und Anilin zunächst das Anilid des Acetessigesters entsteht, welches mit Condensationsmitteln erst in Oxylepidin übergeführt werden muss. Wahrscheinlich findet aber auch bei der Einwirkung von Acetessigester auf *m*-Phenylendiamin zuerst Anilidbildung mit einer Amidogruppe des *m*-Phenylendiamins statt, worauf dann unter Wasserabspaltung ein Ringschluss nach dem in *p*-Stellung zu der anderen Amidogruppe befindlichen Kohlenstoffatom erfolgt.

---

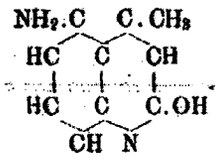
[1]) Wir nennen die Säure der Kürze halber Lepidinsäure, analog der Namenbildung bei der Chinolinsäure; im Richter und Beilstein findet sie sich unter dem Namen Methylchinolinsäure registrirt. Literatur siehe Königs, diese Berichte 12, 983; 14, 103; Hoogewerff, Dorp. Rec. 2, 15.

[2]) Ann. d. Chem. 236, 69; diese Berichte 27, 1169.

Der Vorgang kann durch folgende Formelgleichung veranschaulicht werden:

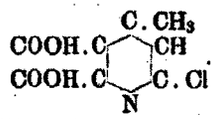


Möglich wäre allerdings auch, dass der Ring sich nach der andern Seite schliesst; die Amidogruppe stände dann in der *Ana*-Stellung:



Welche der beiden Formeln der Verbindung zukommt, wollen wir vor der Hand dahingestellt sein lassen, doch möchten wir der ersteren den Vorzug geben.

Kocht man das Amido-α-Oxy-Lepidin mit Phosphoroxychlorid, so wird das Hydroxyl glatt durch Chlor ersetzt, und die so gebildete Chloramidobase kann durch Diazotiren und darauffolgendes Verkochen der Diazoverbindung in den Chloroxykörper übergeführt werden. Wird letzterer in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, so erhält man in ziemlich guter Ausbeute α-Chlorlepidinsäure,

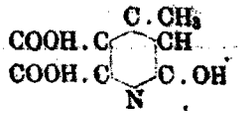


Wie Hr. Prof. Koenigs — dem für sein reges Interesse, das er für diese Arbeit bekundet hat, bestens gedankt sei — gefunden hat, lässt sich in dieser α-Chlorlepidinsäure durch Kochen mit Jodwasserstoff, Jodkalium und amorphem Phosphor das Chlor glatt durch Wasserstoff ersetzen, und es entsteht Lepidinsäure, die alle Eigenschaften aufweist, wie die aus Lepidin durch Oxydation gewonnene Säure.

Die Operationen verlaufen fast quantitativ, bis auf die Umwandlung der Chloramidobase in den Chloroxykörper; dabei wird eine beträchtliche Menge Dioxylepidin gebildet, indem das Chlor theilweise durch Hydroxyl ersetzt wird.

Dasselbe Dioxylepidin entsteht auch durch Verkochen der Diazolösung des Amido-α-Oxy-Lepidins.

Durch Oxydation des Dioxylepidins in alkalischer Lösung mit Permanganat erhält man — aber in schlechter Ausbeute — die α-Oxylepidinsäure von folgender Structurformel:



Im Nachfolgenden sollen die genannten Verbindungen näher beschrieben werden.

Experimenteller Theil.

Amido-α-Oxylepidin.

10 g *m*-Phenylendiamin und 14 g Acetessigester werden im Rohr 5—6 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre krystallinisch erstarrt und es befand sich etwas Druck darin. Die Krystalle wurden mit Methylalkohol herausgespült und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute: 12.8 g Rohproduct ohne Mutterlaugen. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist, erhält man schöne prismatische Krystalle, die bei 270° schmelzen. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwerlöslich, die Lösungen fluoresciren bläulich. Das Amido-α-Oxylepidin löst sich in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopisch feinen verfilzten Nädelchen aus; die wässrige Lösung fluorescirt ebenfalls bläulich. Mit Mineralsäuren erhält man gut krystallisirende Salze, deren stark verdünnte wässrige Lösungen prächtig blau fluoresciren. Aus den Salzlösungen wird durch Alkali die Base als dichter weisser Niederschlag abgeschieden; aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sie sich nach einiger Zeit in feinen verfilzten Nädelchen aus.

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09.
Gef. » 68.66, » 5.93, » 16.38.

In gleicher Weise wie mit *m*-Phenylendiamin reagirt das *m*-Toluylendiamin mit Acetessigester. Es entsteht dabei das im Benzolkern methylirte Amido-α-Oxylepidin, das

Methyl-Amido-α-Oxylepidin.

10.6 g *m*-Toluylendiamin werden mit 12 g Acetessigester 6 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt (langsam anheizen!). Das Reactionsproduct, eine schön krystallisirte, gelb gefärbte Verbindung, wird mit Methylalkohol gewaschen. Aus den Mutterlaugen kann man nach dem Abdestilliren des Methylalkohols ein öliges, nicht krystallisirendes Product gewinnen, jedoch wurde dasselbe nicht weiter untersucht.

Da die Base sehr schwer löslich ist, wurde sie durch Zerlegen ihres salzsauren Salzes gereinigt. Schmelzpunkt über 300°.

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. C 70.21, H 6.38, N 14.89.
Gef. » 69.60, » 6.50, » 15.20.

Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol und Wasser. Die Lösungen der Base fluoresciren blau. Das schön krystallisirte salzsaure Salz ist gelb gefärbt und dissociirt beim Behandeln mit Wasser.

Die Base ist leicht diazotirbar; die Farbstoffe ziehen auf Baumwolle, sie sind aber nicht säureecht.

Die Acetylverbindung, dargestellt aus Base und Essigsäureanhydrid, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in warmem Eisessig löst sie sich leicht.

Amido-*a*-Chlorlepidin.

Von dem gut getrockneten salzsauren Salze des Amido-*a*-Oxylepidins werden 7 g mit 56 ccm Phosphoroxychlorid so lange unter Rückfluss gekocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht, was gewöhnlich nach 3—4 Stunden der Fall war.

Die rothbraun gefärbte Reactionsmasse wird heiss in wenig erwärmte Salzsäure gegossen; dabei findet eine stürmische Salzsäureentwickelung statt und man erhält eine roth gefärbte klare Lösung, die beim Verdünnen eine fluoresceïnartige Fluorescenz zeigt. Aus dieser Lösung wird die Chloramidobase mit Ammoniak fractionirt ausgefällt. Auf diese Weise erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der gewaschen und im Vacuum getrocknet 5.4 g wog. Zur Reindarstellung löst man die trockne, fein zerriebene Substanz in viel Aether auf, dabei bleibt eine Verunreinigung ungelöst und kann durch Filtration entfernt werden. Von dem klaren, hellgelb gefärbten Filtrat wird der Aether vollständig verdampft und die zurückbleibende krystallinische Masse aus Benzol umkrystallisirt. Lichtgelbe, fein krystallinische Masse, Schmp. 142—143°; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, die verdünnten Lösungen fluoresciren prachtvoll. Beim Kochen mit viel Wasser löst sich der Körper spurenweise auf und scheidet sich beim Erkalten in haarfeinen Nädelchen aus. Die Salze mit Mineralsäuren sind gelb, ihre stark verdünnten Lösungen fluoresciren grünlich; das salpetersaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

$C_{10}H_9N_2Cl$. Ber. Cl 18.44. Gef. Cl 18.23.

Ersatz der Amidogruppe im Amido-*a*-Chlorlepidin durch Wasserstoff (*a*-Chlorlepidin von Knorr).

Die Amidochlorbase wurde nach V. Meyer und Lecco in das salzsaure Hydrazin verwandelt; aus diesem wurde durch Alkali die freie Hydrazinbase abgeschieden und deren wässrige Lösung mit Kupfersulfat gekocht[1]).

[1]) Haller, diese Berichte 18, S. 92.

Das gebildete α-Chlorlepidin wurde mit Wasserdampf übergetrieben; es zeigte denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, wie das α-Chlorlepidin von Knorr [1]).

Oxy-α-Chlorlepidin.

6 g Chloramidobase, 100 ccm Wasser und 12 g engl. Schwefelsäure wurden diazotirt (12 ccm Nitritlösung 1 : 5), dann wurden noch 100 ccm 30-procentiger Schwefelsäure zugegeben und auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde erwärmt. Nach dieser Zeit war die Stickstoffentwickelung beendet. Von einer geringen flockigen Ausscheidung wurde abfiltrirt und das Filtrat bis zu 1 L mit Wasser verdünnt; die hierbei sich ausscheidenden rothbraunen Flocken filtrirt man ab und versetzt das klare Filtrat solange mit Natronlauge, bis das ausgeschiedene Chlorphenol gerade wieder in Lösung gegangen ist. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung das Chlorphenol als dichten, schwach bräunlich gefärbten Niederschlag aus. Im Vacuum getrocknet, wog derselbe 4.6 g. Das so gewonnene Product besteht fast zur Hälfte aus dem noch später zu beschreibenden Dioxylepidin, welches sich bei der Reaction durch theilweisen Austausch des Chlors durch Hydroxyl bildet.

Durch längeres Extrahiren mit Aether, in welchem das Dioxylepidin unlöslich ist, kann man diesem Gemenge das Chlorphenol vollständig entziehen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallinische, gelb gefärbte Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in schönen, schwach gelb gefärbten, haarfeinen Nädelchen erhalten werden kann. Ausbeute 2.6 g ohne Mutterlaugen. Schmp. 214—215° mit darauf folgender Zersetzung. In organischen Lösungsmitteln ist das Chlorphenol ziemlich leicht löslich; in heissem Wasser löst es sich schwer, aus dieser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in haarfeinen Nädelchen aus. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Mineralsäuren bildet es gut krystallisirende Salze.

$C_{10}H_8NOCl$. Ber. Cl 18.34. Gef. Cl 18.44.

Oxydation des Oxy-α-Chlorlepidins.

α-Chlorlepidinsäure.

In 200 ccm Wasser löst man 2 g Oxy-α-Chlorlepidin und 2 g Aetzkali und fügt zu dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach eine Permanganatlösung, die 4 g Permanganat in 150 ccm Wasser enthält. Nach Zusatz von 260 ccm dieser Lösung blieb die rothe Farbe des Permanganates stundenlang stehen, sie wurde durch

[1]) Ann. de Chem. 236, S. 97.

Zusatz von ein Paar Tropfen Alkohol und Erwärmen zerstört; vom Manganniederschlag wurde abfiltrirt und letzterer wiederholt unter Zugabe von wenig kohlensaurem Kalium ausgekocht. Die vereinigten wasserhellen Filtrate wurden eingedampft und mit Salpetersäure genau neutralisirt. Hierauf wurde mit essigsaurem Kalk die gebildete Oxalsäure ausgefällt und das Filtrat vom oxalsauren Kalk mit essigsaurem Blei versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag von α-chlorlepidinsaurem Blei wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Abkühlen der eingeengten Filtrate vom Schwefelblei krystallisirt die α-Chlorlepidinsäure in prachtvoll ausgebildeten, klaren, prismatischen Krystallen aus. In Alkohol und Aether ist die Säure ebenso wie in Wasser ziemlich leicht löslich; in der wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat eine voluminöse Fällung, die beim Erwärmen dichteres Gefüge annimmt.

Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung keine Färbung, aber nach einiger Zeit bildet sich ein hellgelber Niederschlag; mit Eisenvitriol entsteht eine Gelbfärbung, die aber viel weniger intensiv, als bei der Lepidinsäure ist.

Die lufttrockne Substanz fängt bei 85° an zu sintern und schmilzt etwas über 100° theilweise im Krystallwasser zusammen, bei weiterem Erhitzen wird die Substanz (durch Verdampfen des Wassers) wieder fest und schmilzt dann bei 183—184° unter lebhafter Zersetzung (Gasentwickelung). Eine Probe, welche bei 110° getrocknet war, schmolz bei 181—182° unter Zersetzung. Die α-Chlorlepidinsäure krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser, die bei einstündigem Trocknen bei 110° vollständig entweichen.

$C_8H_5NO_4Cl + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.31.
Gef. » 14.54.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Elementar-Analyse folgende Zahlen:

$C_8H_5NO_4Cl$. Ber. C 44.55, H 2.78, N 6.50, Cl 16.47.
Gef. » 44.61, » 2.96, » 6.43, » 16.64.

Ersatz des Chlors durch Wasserstoff in der α-Chlorlepidinsäure.

Lepidinsäure.

Wie schon erwähnt, ist es Hrn. Prof. Koenigs gelungen, das Chlor in der α-Chlorlepidinsäure in glatter Weise durch Wasserstoff zu ersetzen; er verfuhr dabei folgendermaassen: 0.2 g α-Chlorlepidinsäure, 0.2 g Jodkalium und 0.1 g amorpher Phosphor wurden mit 2 ccm constant siedender Jodwasserstoffsäure 4—5 Stunden unter Rückfluss auf dem Sandbade gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltrirt. Das farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Verjagung der Jodwasserstoffsäure möglichst

stark eingedampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, gewaschen und durch Aufpressen auf Thon von den anhaftenden Mutterlaugen befreit; hierauf werden sie unter Zusatz von etwas Thierkohle nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Die nun auskrystallisirende Säure hatte dieselbe Krystallform wie die Lepidinsäure; sie war vollkommen halogenfrei und schmolz mit einer Probe aus Lepidin bereiteter Lepidinsäure an demselben Thermometer gleichzeitig.

Dioxylepidin.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 2 g Amido-α-Oxylepidin in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm 30-proc. Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das schwefelsaure Salz krystallinisch aus; es werden nun bei gewöhnlicher Temperatur 5 ccm Nitritlösung (1 : 5) zugegeben, wodurch die Krystalle allmählich in Lösung gehen. Die hellbraun gefärbte Diazolösung wird bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt und von ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten röthlich gefärbte Krystallnadeln des schwefelsauren Dioxylepidins aus. Dieselben werden unter Zusatz von Thierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Man erhält so fast farblose, feine Krystalle, die beim Waschen mit Wasser dissociiren. Die Krystalle werden in Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge gelöst (ein Ueberschuss von Natronlauge ist zu vermeiden, da das Natronsalz darin schwerlöslich ist und sich ausscheidet) und das Dioxylepidin durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird der Körper in schönen, fast farblosen Krystallen erhalten. Ausbeute: 10 g Amido-α-Oxylepidin gaben 7 g Dioxylepidin.

$C_{10}H_9NO_2$. Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00.
Gef. » 68.33, » 5.22, » 8.19.

Das Dioxylepidin, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt sich über 270° unter Verkohlung. In heissem Wasser ist es schwer löslich, beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet es sich in mikroskopisch feinen Nädelchen aus. In absolutem Alkohol ist es ziemlich löslich, schwerer löslich in Methylalkohol und unlöslich in Aether. Die alkalische Lösung des Dioxylepidins zeigt in starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht daraus — aber in schlechter Ausbeute — die

α-Oxylepidinsäure.

1 g Dioxylepidin wird in 100 ccm Wasser suspendirt und mit der gerade hinreichenden Menge Kalilauge in Lösung gebracht; hierauf

lässt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 4 g Permanganat in 150 ccm Wasser unter Umrühren langsam einfliessen. Der Endpunkt der Oxydation ist hierbei nicht so scharf wie bei der Oxydation des Oxy-α-Chlorlepidins, da die Hydroxylgruppe im Pyridinkern offenbar bedingt, dass letzterer vom Permanganat leichter angegriffen wird. Dies erklärt auch die schlechte Ausbeute an Oxysäure.

Die Filtrate vom Manganniederschlag werden eingedampft, mit Salpetersäure neutralisirt und mit essigsaurem Blei versetzt. Der ausgeschiedene Bleiniederschlag, welcher neben α-Oxylepidinsäure auch noch Oxalsäure enthält, wird gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat vom Schwefelblei scheidet sich die Oxysäure beim Concentriren der Lösung in feinen, farblosen Nädelchen aus. Da die α-Oxylepidinsäure in Wasser schwerer löslich ist, als die Oxalsäure, kann sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten werden.

$C_8H_7NO_3$. Ber. C 48.73, H 3.55.
Gef. » 48.42, » 3.78.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenso in kaltem absolutem Alkohol. Beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit salpetersaurem Silber gesteht dieselbe zu einer weissen, gallertartigen Masse, die beim Kochen krystallinisch wird. Giebt man Chlorbaryum zur wässrigen Lösung der Säure, so krystallisirt nach einiger Zeit — wie bei der Oxychinolinsäure von Koenigs[1]) — ein saures Baryumsalz aus.

Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung der Oxysäure Rothfärbung hervor, auch darin verhält sie sich geradeso wie die Oxychinolinsäure; mit Eisenvitriol entsteht keine Färbung.

Die Oxydicarbonsäure beginnt bei 210° zu erweichen und schmilzt unter Zersetzung und Schwärzung gegen 252—253°. Die Ausbeute an α-Oxylepidinsäure ist schlecht.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass der Eine von uns (Besthorn) damit beschäftigt ist, die Verbindungen zu untersuchen, die bei der Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf *m*-Phenylendiamin[2]) entstehen. Wie jetzt schon gesagt werden kann, verläuft die Reaction dabei theilweise ganz ähnlich wie beim Acetessigester und *m*-Phenylendiamin. In einer späteren Mittheilung soll hierüber eingehender berichtet werden; es sollen dann auch gleichzeitig die Verbindungen

[1]) Koenigs und Koerner, diese Berichte 16, 2158.

[2]) Hr. Prof. von Pechmann hatte die Freundlichkeit, mir die Verfolgung dieser von mir aufgefundenen Reaction zu überlassen.

beschrieben werden, die bei Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin gebildet werden. Letztere Reaction ist zwar schon seit dem Jahre 1884 patentirt[1]), aber in der Literatur befindet sich — meines Wissens — keine nähere Beschreibung der dabei entstehenden Körper.

[1]) Friedländer, Fortschritte der Theerfabrication 1877—1887 S. 213.

Berichtigungen.

Jahrgang 31, Heft 3, S. 253, Z. 2 v. o. lies: »230° unter Zersetzung« statt »230° unscharf«.

» 31, Heft 5, S. 523, Z. 12 v. u. lies: »$2(CrO_4 . OH + xH_2O_2)$« statt »$2CrO_4 . OH + xH_2O_2$«.

» 31, Heft 5, S. 498, Z. 7 v. u. lies: »N 13.83« statt »N 18.83«.

» 31, Heft 4, S. 364, Tabelle I lies: »Essigsäureester $d\frac{20}{4} = 0.9249$« stat »$d\frac{20}{4} = 0.9185$«.

» 31, Heft 4, S. 365, Tabelle II: Alle Werthe von $[\alpha]_D$ und $[M]_D$, mit Ausnahme der für *l*-Amylalkohol selbst, sind mit dem Vorzeichen + statt — zu versehen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 25. April 1898.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass das Mitglied der Gesellschaft,

Dr. Hermann Kämmerer,

Professor und Vorstand der chemisch-technischen Abtheilung an der Kgl. Industrieschule zu Nürnberg,

am 10. April dieses Jahres in München verschieden ist.

Kämmerer[1]) war am 7. April 1840 zu Mutterstadt in der Rheinpfalz geboren. Er studirte 1857—1861 Chemie und Naturwissenschaften zu Leipzig und Heidelberg und bildete sich, nachdem er 1861 in Leipzig promovirt hatte, in Paris und in München bei Liebig weiter aus. 1866 habilitirte er sich in Marburg und wurde von da 1870 an Rud. Schmitt's Stelle als Professor der Chemie und Mineralogie an die Industrieschule in Nürnberg berufen. Zum Vorstand ihrer chemisch-technischen Abtheilung wurde er 1871 ernannt. — Er war ein sehr gewissenhafter Lehrer, sowohl in den Vorlesungen, deren vollendete Form gerühmt wird, als im Laboratorium, wo er sich mit jedem seiner Schüler sehr eingehend beschäftigte. Er hat sich dadurch einen grossen Kreis für das Weiterstudium wie für die Technik wohlvorbereiteter und namentlich in der analytischen Chemie gut ausgebildeter Schüler geschaffen, die ihm dankbare Anhänglichkeit bewahren.

Kämmerer's Arbeiten liegen meist auf dem Gebiete der analytischen, bisweilen auch der organischen Chemie; andere knüpfen an die Praxis der Vorlesung und des Laboratoriums an. Seitdem er 1876 zum Stadtchemiker und namentlich seitdem er 1884 zum Vorsteher des städtischen Untersuchungsamts für Nahrungs- und Genuss-Mittel in Nürnberg ernannt worden war, führte er zahlreiche auf

[1]) Der Vorsitzende verdankt die folgenden Mittheilungen zwei Fachgenossen, die zu dem Verstorbenen in näherer Beziehung standen.

diesem Gebiete liegende Untersuchungen aus und erwarb sich in dieser Stellung besondere Verdienste um die Wasserversorgung und Wasserverbesserung Nürnberg's, wie um die Frage der Schulzimmerluft. An den Zielen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie bekundete er durch Theilnahme an den Versammlungen und zahlreiche Mittheilungen und Vorträge, die er in denselben hielt, sein warmes Interesse.

Kämmerer war ein liebenswürdiger, gerader und offener Charakter; sein unerwarteter Tod hat allgemeines Bedauern erregt.

Ferner gedenkt der Vorsitzende des am 7. April dieses Jahres zu Rostock verstorbenen Wirklichen Staatsraths

Dr. Georg Noël Dragendorff,

früheren Professor und Director des pharmaceutischen Instituts der Universität Dorpat,

der zwar nicht Mitglied der Gesellschaft war, sich aber um die chemische Wissenschaft, zumal den Theil derselben, welcher sich die Untersuchung der Pflanzensubstanzen, der Giftstoffe und Alkaloïde zur Aufgabe gestellt hat, und namentlich um die forensische Chemie hervorragende und bleibende Verdienste erworben hat.

Dragendorff wurde am 20. April 1836 zu Rostock geboren. Nach absolvirter Apothekerlaufbahn wandte er sich dem specielleren Studium der Chemie in Heidelberg und Rostock zu. Nachdem er an letzterer Universität 1860 die Stelle eines Laboratoriumsassistenten übernommen und 1861 promovirt hatte, wurde er 1862 von der pharmaceutischen Gesellschaft in St. Petersburg dorthin als Redacteur der pharmaceutischen Zeitschrift für Russland und als Leiter des Laboratoriums der Gesellschaft berufen. 1864 wurde er ordentlicher Professor der Pharmacie und Director des pharmaceutischen Instituts in Dorpat, wo er eine sehr ausgedehnte wissenschaftliche, literarische und Lehr-Thätigkeit entfaltete und sich die autoritative Stellung in seinem Fache errang.

Ausser sehr zahlreichen Originaluntersuchungen, sind es namentlich die beiden zusammenfassenden Werke: »Ueber die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen«, und »Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc.« (welch' letzteres 1895 die 4. Auflage erlebte), die seit Jahrzehnten bis heute ununterbrochen als wichtige Hülfsmittel bei pflanzlich-chemischen und forensischen Arbeiten benutzt werden.

Ein Pionier des Deutschthums im Auslande, gab Dragendorff nach 30-jähriger Lehrthätigkeit in Dorpat 1894 seine Stellung auf, als er die panslavistischen Eingriffe in die dortigen Unterrichtsver-

hältnisse mit seiner deutschen Eigenart nicht mehr zu vereinigen vermochte, und zog sich in seine Vaterstadt Rostock zurück, wo er jetzt die ewige Ruhe gefunden hat.

Unmittelbar vor der Sitzung ist der Geschäftsstelle noch der Tod zweier weiterer Mitglieder gemeldet worden, des Apothekers

GERRIT JOHANNES ROMLJN

in Apeldoorn,

und des Kommerzienrathes

DR. BERNHARD WOLFGANG HÜBNER

in Leipzig.

Der Letztere, welcher der Gesellschaft fast von ihrer Gründung ab angehörte, ist namentlich auch durch die Verdienste bekannt geworden, welche er sich um die Zeitz-Weissenfelser Braunkohlentheerindustrie erworben hat.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Hofrath Dr. Heinrich Caro aus Mannheim und Hrn. Dr. Walther Löb aus Bonn.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Oberreit, Dr. E., Ludwigshafen;
Fuelling, John L., Chicago;
Bruhn, G.,
Hartmannn, L.,
Reindl, L.,
Glotz, Ad.,
Linnemann, Fr.,
} Erlangen;
Friedrich, E. W., Chemnitz;
Obermiller, J., Tübingen;
Schmidt, J., Berlin;
Ott, Dr. med. A., Oderberg;
Krause, Dr. M., Eberswalde;
Rovaart, H. van de, Heidelberg;
Silberrad, O., Sunnycroft;
Ansel, O., Tübingen;
Eichelbaum, Dr. G., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Roth, Dr. Walter, Höfchenstr. 63 pt., Breslau (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Neiman, Howard S., 182—184 Front Street, New York City (durch P. T. Austen und P. Jacobson);
Lemme, Otto, Fabrikbesitzer, Coloniestr. 107/108, Berlin N. (durch G. Lemme und J. Marwedel);
Sakownin, Dr. Nicolaus, Bolchowskaja Poststation, Gouvernement Simbirsk (Russland) (durch N. Menschutkin und A. Wolkoff);
Schall, Max, cand. chem., Landsbergerstr. 36, Berlin NO. (durch A. Reissert und B. Kühn).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

925. Berliner Bezirksverein des Vereines Deutscher Chemiker. Mitgliederliste, Vereinsmittheilungen. Taschenbuch 1898/1899. Zusammengestellt von Werner Heffter. Berlin 1898.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 87. Hamburg und Leipzig 1898.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

151. Ferd. Tiemann: Ueber die Veilchenketone und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.

(Eingegangen am 2. April.)

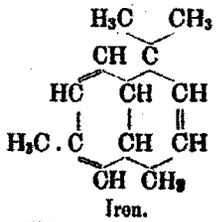
Aufgabe dieser Abhandlung ist, im Zusammenhang die wesentlichen Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten darzulegen, welche auf dem im Titel bezeichneten chemischen Gebiet während des letzten Lustrums ausgeführt worden sind.

Die Chemie der Veilchenketone ist durch die Untersuchung der Iriswurzel erschlossen worden [1]). Unter den best charakterisirten Riechstoffen stehen mehrere in naher Beziehung zu Glucosiden, welche durch den Lebensprocess der Pflanzen erzeugt werden. Ich erinnere an die Bildung des Benzaldehyds aus Amygdalin, an die Oxydation von Salicin zu Salicylaldehyd und von Coniferin zu Vanillin etc. Es war daher angezeigt, den Ursprung des Irisaromas in erster Linie in dem

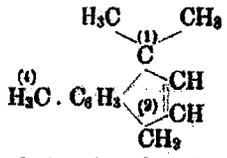
[1]) Siehe G. de Laire und Ferd. Tiemann: Ueber Iridin, das Glucosid der Veilchenwurzel, diese Berichte 26 (1893), 2010 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26 (1893), 2675.

in der Veilchenwurzel in erheblicher Menge vorkommenden Glucosid, Iridin, zu suchen. Eine genaue Untersuchung dieses Glucosids zeigte indessen, dass diese Vermuthung nicht zutraf; und weitere Versuche ergaben, dass der Veilchengeruch der Iriswurzel von einem nach der Formel $C_{13}H_{20}O = C_{11}H_{17} . CO . CH_3$ zusammengesetzten Methylketon, dem Iron, herrührt, welches zu keinem der zahlreichen Umwandlungsproducte des Glucosids, Iridin, in naher chemischer Beziehung steht. Das Veilchenketon der Iriswurzel, das Iron, geht bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung in einen ungesättigten, terpenartigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{18}$, das Iren, über, und dieses liefert bei dem methodischen Abbau Verbindungen, welche scharf als Oxydationsproducte eines im aromatischen Kern monomethylirten und im alicyclischen Kern an ein und demselben Kohlenstoffatom dimethylirten dihydrirten Naphtalins gekennzeichnet sind und deren Bildung anzeigt, dass der ungesättigte terpenartige Kohlenwasserstoff, Iren $C_{13}H_{18}$, unter der Einwirkung oxydirende Agentien zunächst in ein in oben bezeichneter Weise trimethylirtes Dihydronaphtalin übergeht.

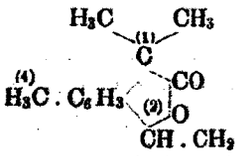
Die soeben erörterten Umwandlungen des Irens lassen sich in einfacher Weise durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen:



Iron.

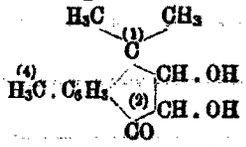


Dehydroiren (hypothetisch).

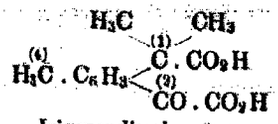


Dehydroirenoxylacton[1]) (Trioxydehydroiren).

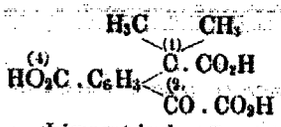
[1]) Anmerkung. Das erste fassbare Oxydationsproduct des Irens von der Formel $C_{13}H_{16}O_3$ ist von P. Krüger und mir früher als nach der Formel



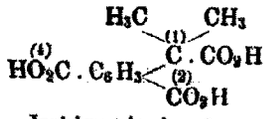
zusammengesetzt angenommen und als Trioxydehydroiren bezeichnet worden. Weitere, mit dieser Verbindung angestellte Versuche haben aber ergeben, dass sie ein Oxylacton sein muss, und ihre Abbauproducte zeigen, dass für sie nur die oben angeführte Formel in Betracht kommen kann. Der Name Trioxydehydroiren ist daher in Dehydroirenoxylacton umgeändert worden.



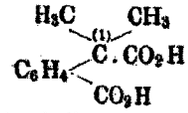
Irigenondicarbonsäure.



Irigenontricarbonsäure.



Jonirigentricarbonsäure.

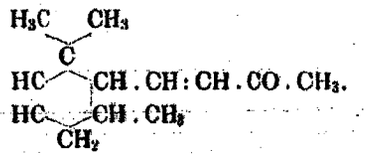


Dimethylhomophtalsäure.

Bei den durch die vorstehenden Schemata dargestellten chemischen Uebergängen handelt es sich durchweg um einfache, klare und durchsichtige chemische Processe, deren Wesen und Verlauf durch das Studium der Veränderungen, welche analog oder ähnlich constituirte Verbindungen unter gleichen Bedingungen erleiden, von anderen Forschern, sowie von meinen Mitarbeitern und mir mehrfach festgestellt worden sind. Die durch die obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte chemische Constitution der einzelnen Umwandlungs- bezw. Abbau-Producte des Kohlenwasserstoffs Iren ergiebt sich daher in eindeutiger und sicherer Weise aus der Bildung dieser Verbindungen. Iron ist ein Methylketon; denn es spaltet unter der Einwirkung einer alkalischen Chlor- bezw. Brom-Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform bezw. Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff unter gleichzeitiger Bildung einer ungesättigten organischen Säure von der Formel $C_{11}H_{17}.CO_2H$ ab. Die letztere wird allerdings immer mit einer chlor- bezw. brom- und wahrscheinlich auch hydroxyl-haltigen organischen Säure gemischt erhalten, deren völlige Abtrennung noch nicht gelungen ist. Bei der Umwandlung von Iron in die bezügliche organische Säure begegnet man den nämlichen Schwierigkeiten, auf welche man stösst, wenn man Benzylidenaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, durch alkalische Chlor- oder Brom-Lösung in Zimmtsäure umwandeln will. Das gleiche Verhalten von Benzylidenaceton und Iron gegen die genannten Agentien deutet entschieden darauf hin, dass in beiden Substanzen dieselbe Gruppe $CH:CH.CO.CH_3$ vorkommt. Der Kohlenwasserstoff Iren, $C_{13}H_{18}$, bildet sich aus dem Iron, $C_{13}H_{20}O$, indem das Sauerstoffatom des im Iron enthaltenen Ketoncarbonyls mit zwei in einer Methylen- oder Methyl-Gruppe des Irons vorhandenen Wasserstoffatomen als Wasser abgespalten wird. Im Molekül des Irens befindet sich nur ein Kohlenstoffatom, welches eine einzelne Methylgruppe trägt. Die doppelte Bindung, welche dieses Kohlenstoffatom mit einem benachbarten Kohlenstoffatom verknüpft, bezeichnet also die Stelle, an welcher ein Kohlenstoffring sich bei dem Uebergang von Iron in Iren schliesst. Dagegen lässt sich allerdings einwenden, dass bei der

unter der Einwirkung von Jodwasserstoff erfolgenden Umwandlung von Iron in Iren Verschiebungen doppelter Bindungen stattfinden können. Gegen eine solche Annahme spricht indessen das bereits erörterte Verhalten des Irons gegen alkalische Chlor- oder Brom-Lösung, wodurch das Vorhandensein der Gruppe $.CH:CH.CO.CH_3$ im Iron und dementsprechend das Vorhandensein der Gruppe $.CH:\begin{matrix}CH\\HC\end{matrix}>C.CH_3$ im Iren angezeigt wird.

Von der obigen Formel des Irens leitet sich aus den soeben dargelegten Gründen in eindeutiger Weise die nachstehende Formel des Irons ab:



Die Richtigkeit der durch diese Formel zum Ausdruck gebrachten Constitution des Irons ist durch die Synthese des Jonons, eines ebenfalls nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetzten Ketons bewiesen worden.

Iron und Jonon sind zwei isomere Ketone. Sie zeigen beide in ausreichend verdünntem Zustande den charakteristischen Veilchengeruch. Auch ihre übrigen Eigenschaften stehen einander ausserordentlich nahe, woraus bereits auf eine sehr ähnliche Structur beider Verbindungen geschlossen werden darf. Das vergleichende Studium ihrer Umwandlungs- und Abbau-Producte hat ergeben, dass die Isomerie von Iron und Jonon auf der verschiedenen Lage einer doppelten Bindung in den im Uebrigen gleich constituirten Molekülen beider Ketone beruht.

Der Aufbau des Jonons geschieht in zwei Phasen:

In der ersten Phase wird mittels eines alkalischen Agens der ungesättigte aliphatische Aldehyd Citral, $C_{10}H_{16}O$, mit Aceton, C_3H_6O, unter Wasserabspaltung zu einem ungesättigten aliphatischen Keton, dem Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$, condensirt, und in der zweiten Phase wird mittels eines sauren Agens das Product dieser Condensation, das Pseudojonon, in das isomere Jonon umgewandelt, welches ebenfalls noch ungesättigt ist, aber einen alicyclischen Atomring enthält.

Der erste Process, die unter Wasserabspaltung erfolgende alkalische Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton, ist seit einer Reihe von Jahren genau bekannt; die Bedingungen, unter denen diese Reaction eintritt, sind von J. G. Schmidt[1]) und L. Claisen[2])

[1]) Diese Berichte 14, 575.

[2]) Diese Berichte 14, 2471; Ann. d. Chem. 218, 122; L. Claisen und A. C. Ponder, Ann. d. Chem. 223, 137; L. Claisen, diese Berichte 20, 657.

ermittelt worden. Die genannten Autoren betonen ausdrücklich, dass die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton schon in äusserst verdünnten, alkalischen Lösungen erfolgt. Es ist bekannt, dass die alkalisch reagirenden Verbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, ebenso wie viele alkalisch reagirende Derivate des Ammoniaks im Allgemeinen eine gleichartige und nur im Intensitätsgrade abweichende chemische Wirkung ausüben. Die Verwendbarkeit der alkalisch reagirenden Verbindungen der Erdalkalimetalle zu der alkalischen Condensation von Aldehyden mit Aceton ist durch die Jononpatente (z. B. D. R. P. 73089), sowie die wissenschaftlichen Veröffentlichungen über das Veilchenaroma noch besonders constatirt worden. Die Alkalimetallhydrate sind, insoweit die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton in Betracht kommt, die stärksten Condensationsmittel, rufen aber, indem sie leicht veränderliche Aldehyde auch in anderer Weise umwandeln oder labile Condensationsproducte aus Aldehyden und Aceton weiter verändern, leicht Nebenreactionen hervor, welche in der Regel vermieden bezw. eingeschränkt werden, wenn man, einen ausreichenden Verdünnungsgrad der Lösung vorausgesetzt, alkalische Agentien von minder starken chemischen Affinitäten, z. B. Alkalimetallcarbonate, Cyankalium, Borax, alkalisch reagirende Erdalkalimetallverbindungen u. s. f. anwendet. Wie sich von selbst versteht, übt eine behufs Beschleunigung der Reaction vorgenommene Temperatursteigerung in solchen Fällen einen weniger schädlichen Einfluss, als bei Anwendung von Alkalimetallhydraten aus.

Citral verhält sich genau ebenso wie andere Aldehyde.

Der zweite, bei der Herstellung von Jonon in Anwendung kommende chemische Process, die durch Säuren bewirkte Umwandlung des ungesättigten aliphatischen Ketons Pseudojonon in das einen alicyclischen Atomring enthaltende Jonon, ist erst bei dieser Gelegenheit aufgefunden, also ein neuer, aber keineswegs isolirt gebliebener chemischer Vorgang; denn F. W. Semmler und ich [1]) haben nachgewiesen, dass die Glieder der Citralreihe, zu denen als ein einfaches Derivat des Citrals auch Pseudojonon gehört, durch saure Agentien allgemein in cyclische Verbindungen von ähnlicher Constitution wie das Pseudojonon übergeführt werden.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass die Umwandlung von Gliedern der Citralreihe in cyclische Isomere, z. B. der Uebergang von Pseudojonon in Jonon, zum Theil schon unter der Einwirkung äusserst verdünnter Säuren erfolgt.

Die Rolle, welche äusserst verdünnte, alkalische und saure Agentien bei der Synthese des Veilchenaromas spielen, ist meines Er-

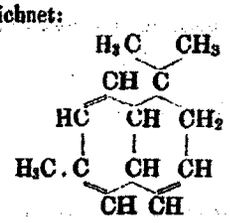
[1]) Diese Berichte 26 (1893), 2725; siehe auch das D. R. P. 75062.

achtens auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht von Interesse; denn der geschilderte Sachverhalt lässt es als möglich erscheinen, dass der Aufbau des Veilchenaromas im Organismus der Pflanzen in ähnlicher Weise erfolgt.

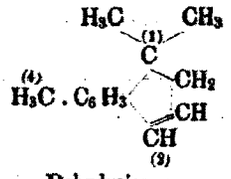
Bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff geht Jonon, $C_{13}H_{20}O$, in Jonen, $C_{13}H_{18}$, über, wie Iron unter gleichen Bedingungen Iren liefert. Jonen und Iren sind isomere Kohlenwasserstoffe, welche beide einen Doppelring enthalten. Jonen verhält sich, dem Iren genau entsprechend, wie ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und nicht wie ein in einem Ring tetrahydrirtes Naphtalin. Jonen kann also ebenso wenig wie Iren einen fertig gebildeten Benzolring enthalten. Die drei leicht nachweisbaren Aethylenbindungen des Jonens müssen ebenfalls auf die beiden in diesem Kohlenwasserstoff vorhandenen Ringe vertheilt sein. Jonen giebt wie Iren bei der Oxydation Producte, welche mit aller Sicherheit als Benzolderivate nachgewiesen worden sind. Der Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$, muss daher, ebenso wie das isomere Iren, durch oxydirende Agentien zunächst in ein Benzolderivat von der Formel $C_{13}H_{16}$, ein dihydrirtes substituirtes Naphtalin, das hypothetische Dehydrojonen, bezw. in ein Derivat desselben, umgewandelt werden.

Die Endproducte des Abbaus von Iren und Jonen, die Jonirigentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, und die Dimethylhomophtalsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, sind identisch; die Zwischenproducte des Abbaus sind aber von einander scharf unterschieden. In dem dihydrirten Ring des hypotheischen Dehydrojonens muss sich demnach eine Aethylenbindung in anderer Lage als in dem hypothetischen Dehydroiren befinden, woraus sich die nämliche Schlussfolgerung mit gleicher Sicherheit auch für Jonen und Iren ergiebt.

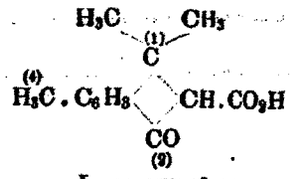
Der Abbau des Jonens wird durch die nachstehenden einfachen Formelbilder gekennzeichnet:



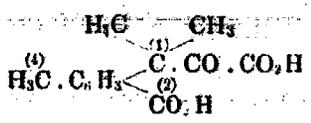
Jonen.



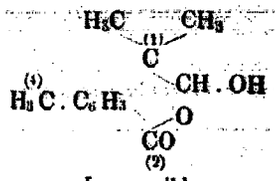
Dehydrojonen.



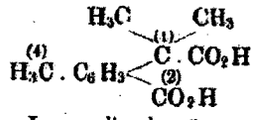
Jongenogonsäure.



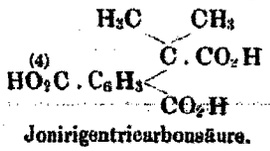
Jonegenondicarbonsäure.



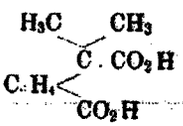
Jonegenalid.



Jonegendicarbonsäure.



Jonirigentricarbonsäure.

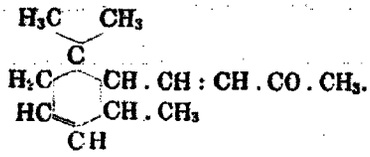


Dimethylhomophtalsäure.

Die Beziehungen der einzelnen Abbauproducte des Jonens zu einander sowie zu denen des Irens sind klar und durchsichtig. Die chemische Natur der intermediären Abbauproducte des Jonens weist mit Entschiedenheit darauf hin, dass die doppelte Bindung im alicyclischen Kern des hypothetischen Dehydrojonens und in dem entsprechenden Kern des Jonens sich an der in den obigen Formeln der betreffenden Verbindungen bezeichneten Stelle befindet.

Jonon ist, wie aus seiner Darstellungsweise aus Citral und Aceton erhellt, ein Methylketon. Das ungesättigte Keton, Jonon, ist eine alicyclische Verbindung. Der daraus sich bildende Kohlenwasserstoff Jonen enthält einen Doppelring. Der Uebergang von Jonon in Jonen erfolgt, indem der Sauerstoff des im Jonon vorhandenen Ketoncarbonyls sich mit zwei Wasserstoffatomen einer Methylen- bezw. Methyl-Gruppe abspaltet. Im Jonen kommt nur ein Kohlenstoffatom vor, welches eine einzige Methylgruppe trägt. Die doppelte Bindung, welche das, eine einzelne Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit einem anderen Kohlenstoffatom verknüpft, bezeichnet also den Platz, an welchem unter Anfügung der Elemente des Wassers der eine Ring des Jonens aufzuspalten ist, wenn man daraus Jonon reconstruiren will.

Aus dieser einfachen, auf die Resultate des Abbaus von Jonen gestützten Betrachtung ergiebt sich für das Jonon die nachstehende Constitutionsformel:



Zur Zeit, als die erste Abhandlung über Jonon veröffentlicht wurde, gab es für die Beurtheilung der Constitution des Citrals nur drei Anhaltspunkte, welche Anspruch auf Verlässlichkeit machen konnten. Es war bekannt, a) dass bei der Oxydation des Citrals als erstes Abbauproduct immer Methylheptenon, das nach der Formel $C_8H_{14}O$ zusammengesetzte, zuerst von O. Wallach [1]) durch trockne Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Keton entsteht [2]), b) dass das Nitril der dem Aldehyd Citral entsprechenden Säure, der Geraniumsäure, durch alkoholische Kalilauge zum Theil unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen (in Form von Essigsäure) und unter Bildung des nämlichen Methylheptenons zerlegt wird [3]) und c) dass der Aldehyd Citral, $C_{10}H_{16}O$, unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit und quantitativen Ausbeuten in den aromatischen Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$, umzuwandeln ist [4]).

Aus den sub a) und b) angeführten Bildungsweisen von Methylheptenon aus Citral und Geraniumsäurenitril folgt, dass Citral nach der Formel $C_8H_{14}:CH.COH$ zusammengesetzt ist. Der glatt erfolgende Uebergang von Citral in Cymol deutet darauf hin, dass die obige Formel des Citrals weiter, wie folgt,

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH_2.CH = CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$$

aufgelöst werden kann. Fr. W. Semmler und ich haben nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen [5]), dass diese Formel in Einzelheiten noch Modificationen erleiden könne. Sie erschien indessen im Jahre 1893 um so mehr berechtigt, als sich unter Zugrundelegung derselben die Bildung des ungesättigten aliphatischen Ketons Pseudojonon und der Uebergang desselben in das ungesättigte alicyclische Keton Jonon von der sich aus dem Abbau des Jonons ergebenden, oben erläuterten Constitution in ungemein einfacher Weise deuten liessen. Die nachstehenden Formelbilder erläutern den soeben erwähnten Sachverhalt:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH_2.CH:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH + CH_3.CO.CH_3$$

Citral und Aceton

geben

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH_2.CH:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O$$

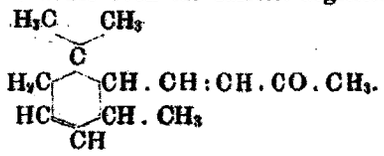
Pseudojonon und Wasser.

[1]) Ann. d. Chem. 258, 333.
[2]) Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2719.
[3]) Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2721.
[4]) Siehe Fr. W. Semmler, diese Berichte 24, 204.
[5]) Diese Berichte 26, 2709.

Unter der Einwirkung von verdünnten Säuren wird Pseudojonon theilweise hydrolysirt zu:

$$CH_3C\underset{CH_3}{\underset{|}{H}}.CH_2.CH:CH.\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.CH.\underset{|}{OH}.CH:CH.CO.CH_3,$$

und dieses Product einer partiellen Hydrolyse liefert unter Wasserabspaltung Jonon von der oben für dasselbe abgeleiteten Constitution:



Aus der vorstehenden Schilderung der Sachlage ergiebt sich unmittelbar, welche Richtungen die Forschung zunächst einzuschlagen hatte, um unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Veilchenketone zu vertiefen und auf diesem Wege weitere Einblicke in die immerhin eigenartigen chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche sich beim Aufbau des Jonons abspielen. Es war ad 1, die Constitution der Verbindungen der Citralreihe völlig aufzuklären und ad 2, durch einen directen Abbau des Jonons die Constitution zu controlliren, welche sich für diese Verbindung aus dem Studium der Abbauproducte des Jonons ergeben hatte.

Ich erörtere hierunter die nach beiden Richtungen seit dem Jahre 1893 angestellten Untersuchungen und hebe mit dankbarer Anerkennung hervor, dass ich mich bei Ausführung aller, in dieser Mittheilung beschriebenen, neuen Versuche der thatkräftigen Mitwirkung meiner langjährigen und auf dem Gebiete der Veilchenketone ausserordentlich bewanderten Mitarbeiter, der HHrn. Doctoren Paul Krüger und Richard Schmidt, zu erfreuen gehabt habe.

Die Arbeiten über die einfachen Glieder der Citralreihe, Geraniol, Linalool, Citral und Geraniumsäure sind grossentheils bereits veröffentlicht. An der Erforschung dieser Verbindungen haben sich ausser meinen Mitarbeitern und mir auch andere Forscher betheiligt. Ich kann mich daher in dem nachstehenden Abschnitt im Allgemeinen darauf beschränken, die Ergebnisse der bezüglichen Arbeiten kurz zusammenzustellen.

Constitution der zur Citral- (Geranial-)Reihe gehörigen Verbindungen.

Aus der Bildung von Methylheptenon sowohl bei der Aboxydation des Citrals und anderer Glieder der Citralreihe, als auch bei dem Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischer Kalilauge folgt, wie ich bereits erläutert habe, dass der Aldehyd, Citral, nach der Formel $C_8H_{14}:CH.COH$ zusammengesetzt ist.

Methylheptenon wird durch alkalische Bromlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromoform bezw. Tetrabrom-

kohlenstoff zerlegt. Aus diesem Verhalten und dem von O. Wallach[1]) zuerst nachgewiesenen Uebergang in Dihydro-*m*-xylol bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Methylheptenon ergiebt sich, dass dieses ein Methylketon ist. Die obige Formel des Citrals kann daher alsbald in die Formel:

$$C_6H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$$

aufgelöst werden. Diese Formel ist neuerdings auch durch A. Verley[2]) bestätigt worden, welcher dargethan hat, dass Citral bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung ziemlich glatt in Methylheptenon und Acetaldehyd gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH + H_2O = C_6H_{11}.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}O + CH_3.COH$$

zerfällt.

Meines Wissens gestattet diese Reaction zur Zeit die einfachste und bequemste Darstellung des Methylheptenons. Sie erfolgt genau analog der von Fr. W. Semmler und mir[3]) im Jahre 1893 nachgewiesenen Bildung von Methylheptenon aus Geraniumsäurenitril, wie dies die nachstehende Gleichung ersehen lässt:

$$C_6H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CN + 2H_2O + KOH = C_6H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}O + CH_3.CO_2K + NH_3.$$

Paul Krüger und ich[4]) haben die auf synthetischem Wege erhältlichen Methylheptenone von den Formeln:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH_2.CH:CH.CO.CH_3 \text{ und } CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH:CH.CH_2.CO.CH_3$$

untersucht und ihre Verschiedenheit von dem natürlich vorkommenden und dem damit identischen, aus Citral und anderen Gliedern der Citralreihe, sowie aus Cineolsäureanhydrid darstellbaren Methylheptenon dargethan[5]). Aus diesen Versuchen ergiebt sich 1. dass für das natürliche Methylheptenon nur noch die Formel:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$

---

[1]) Ann. d. Chem. 258, 326. Diese Berichte 24, 1571.

[2]) Bull. soc. chim. 3. sér., 17 (1897), 175. [3]) loc. cit.

[4]) Diese Berichte 28 (1895), 2115.

[5]) Anmerkung. Vor einiger Zeit hat G. Leser (Bull. soc. chim. 17, 108) zweckmässigere Bedingungen zur Darstellung eines Methylheptenons aus Isovaleraldehyd und Aceton angegeben. Das von G. Leser beschriebene Product besteht keineswegs aus einem reinen Methylheptenon. Ich werde auf das nach Leser's Angaben erhältliche, inzwischen weiter untersuchte Methylheptenon in einer späteren Veröffentlichung zurückkommen.

in Betracht kommen kann und 2. dass die für das Citral aus dem Uebergang desselben in Cymol früher gefolgerte Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C}H . CH_2 . CH : CH . \underset{\cdot}{C} : CH . COH \\ \qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

nicht zutrifft.

Fr. W. Semmler und ich [1]) haben sodann nachgewiesen, dass das natürliche Methylheptenon unter der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung in ein Ketonglykol von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C}(OH) . CH . (OH) . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

übergeht, welches bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure glatt in Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, und Lävulinsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ zerfällt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das zwei Methylgruppen tragende Kohlenstoffatom des natürlichen Methylheptenons mit dem benachbarten Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung verknüpft ist. Das natürliche Methylheptenon ist dadurch endgültig als

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3, \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

also als Methyl-2-hepten-2-on-6 charakterisirt worden.

Es ist nicht ganz leicht, auf synthetischem Wege zu einem Methylheptenon dieser Constitution zu gelangen; aber auch diese Aufgabe ist gelöst worden.

Barbier und Bouveault [2]) geben an, dass aus einem von Hrn. Ipatieff dargestellten Amylenbromid,

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C}Br . CH_2 . CH_2Br. \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

und Natriumacetylaceton ein nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C} : CH . CH_2 . \underset{\cdot}{C}H . CO . CH_3 \\ \qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CO . CH_3 \end{array}$$

zusammengesetztes Diketon entsteht, welches unter der Einwirkung concentrirter Natronlauge Essigsäure abspaltet und kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons:

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\cdot}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

liefert. Das letztere ist durch Umwandlung in das charakteristische Semicarbazon [3]) als solches identificirt worden.

---

[1]) Diese Berichte 28 (1895), 2128. [2]) Compt. rend. 122 (1896), 1423.

[3]) Siehe auch F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28 (1895), 2125.

Auch A. Verley[1]) hat das natürliche Methylheptenon synthetisch dargestellt und dabei einen wesentlich anderen Weg als Barbier und Bouveault eingeschlagen. Verley hat nach dem Vorgange von A. Lipp[2]) den Bromäthylacetessigester:

$$CH_3 . CO . \underset{\underset{CH_2 . CH_2 Br}{|}}{CH} . CO_2 C_2 H_5,$$

durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetopropylalkohol, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$, und diesen durch rauchende Jodwasserstoffsäure in das Jodid, $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 J$, umgewandelt. Bei längerer Wechselwirkung zwischen dem soeben erwähnten Jodid, Aceton und Zink entsteht die Verbindung:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(O . ZnJ) . CH_3,$$

welche durch Wasser zu dem tertiären Alkohol

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH) . CH_3$$

zerlegt wird.

Verley hat diesem Alkohol durch trockne Destillation Wasser entzogen, ihn in das ungesättigte Oxyd

$$CH_3 . C : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} . CH_3$$
$$\diagdown\!\!\diagdown O \diagup\!\!\diagup$$

umgewandelt und das letztere mit Jodwasserstoff in das Jodid,

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} J . CH_3,$$

übergeführt, welches unter der Einwirkung verdünnter Alkalilauge Jodwasserstoff verliert und das natürliche Methylheptenon,

$$CH_3 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3,$$

liefert.

Auch ich habe mich mit den Umwandlungsproducten und der Synthese des natürlichen Methylheptenons beschäftigt. Wie es scheint, lässt sich die Verley'sche Synthese dieses Körpers noch vereinfachen. Ich gedenke, diese Verhältnisse in einer besonderen Mittheilung zu besprechen.

Im Vorstehenden habe ich dargelegt, dass die Constitution des natürlichen Methylheptenons sowohl durch die künstliche Darstellung der damit nahe verwandten Isomeren, als auch durch den Abbau des-

[1]) Bull. soc. chim. 17 (1897), 122.

[2]) Diese Berichte 22 (1889), 1196. Siehe auch H. Colman und W. H. Perkin jr., Journ. Chem. Soc. 1889, 352 und Diese Berichte 22c, 572.

selben zu Aceton und Lävulinsäure völlig klar gestellt ist. Die soeben besprochenen Synthesen des natürlichen Methylheptenons haben diesen Thatbestand noch weiter erhärtet. Ich habe denselben so ausführlich dargelegt, weil das natürliche Methylheptenon das erste Abbauproduct aller Glieder der Citralreihe ist, welche nur 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Ich erörtere im Anschluss daran nacheinander die vier einfachen Glieder der Citral-(Geranial-)reihe, Citral, Geraniumsäure, Geraniol und Linalool, sowie das Pseudojonon, um darzuthun, dass alle diese Verbindungen als chemische Individuen ebenso scharf wie das natürliche Methylheptenon charakterisirt sind, und dass sie den best untersuchten organischen Substanzen zugezählt werden dürfen, insoweit ihre chemische Constitution in Betracht kommt.

Citral (Geranial)

(Dimethyl-2.6-octdien-2.6-al-8),

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$$

Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind (diese Berichte 26 [1893], 2709) ausführlich dargelegt worden.

Für das Citral habe ich bereits die Formel $C_5H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$ mit aller Sicherheit abgeleitet und besonders hervorgehoben, dass die in dieser Formel angeführte Atomgruppe $C_5H_{11}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:$ einen Rest des natürlichen Methylheptenons darstellt. Die schon erwähnte, von Verley bewirkte Zerlegung des Citrals in natürliches Methylheptenon und Acetaldehyd macht es besonders anschaulich, dass dieser Aldehyd als ein Condensationsproduct aus Methylheptenon und Acetaldehyd aufzufassen ist und dass ihm demnach nur die obige Formel zukommen kann.

Citral ist aus den ätherischen Oelen, in welchen es vorkommt und besonders aus dem Lemongrasöl unschwer durch Darstellung seiner gut krystallisirenden Doppelverbindung mit Natriumbisulfit zu isoliren. Die Abscheidung des Citrals aus derselben muss durch alkalische Agentien und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, da sich sonst ein Sulfonsäurederivat des Citrals bildet, aus welchem der Aldehyd nicht mit einfachen Mitteln regenerirt werden kann.

Diese Reinigungsmethode führt indessen nicht zum Ziele, wenn neben Citral in dem als Ausgangsmaterial dienenden ätherischen Oele Methylheptenon vorkommt, was meist der Fall ist. Methylheptenon ist jedoch durch eine sorgfältige fractionirte Destillation zuerst im Dampfstrom und sodann im luftverdünnten Raume völlig abzutrennen.

Citral ist durch Darstellung seines unter 12 mm Druck bei 143—145° siedenden Oxims und durch Umwandlung desselben in das unter 10 mm Druck bei 110° siedende Geraniumsäurenitril unschwer als solches zu kennzeichnen[1]). Ein vortreffliches Mittel zur Charakterisirung des Citrals bietet auch die von O. Döbner[2]) empfohlene Umwandlung desselben in die bei 197° schmelzende, aus Alkohol leicht umzukrystallisirende Citryl-β-naphtocinchoninsäure, welche entsteht, wenn man in alkoholischer Lösung 20 Th. Citral mit 20 Th. β-Naphtylamin und 12 Th. Brenztraubensäure kurze Zeit erwärmt.

Dagegen eignet sich, wie Fr. W. Semmler und ich schon einmal betont haben[3]), die Reaction des Citrals mit Semicarbazid in keiner Weise zum Nachweis dieses Aldehyds. O. Wallach[4]) hat als Producte dieser Reaction Semicarbazone von den Schmelzpunkten 150 und 160° beobachtet. Semmler und ich[5]) haben mittels derselben aus Citral ein bei 130—135° schmelzendes Semicarbazon dargestellt. Barbier und Bouveault[6]) geben an, aus den unter 10 mm Druck bei 107—110° und bei 110—112° siedenden Fractionen des Lemongrasöles gar drei verschiedene Semicarbazone von der Formel $C_{10}H_{16}$ $:N.NH.CO.NH_2$ von den Schmelzpunkten 135°, 160° und 171° dargestellt zu haben, und glauben daraus das Vorhandensein mehrerer isomerer, durch Säuren ineinander umwandelbarer Citrale im Lemongrasöl folgern zu dürfen. Diese Folgerung ist unzutreffend. Hr. P. Krüger hat auf meine Veranlassung das Verhalten des Citrals gegen Semicarbazid nach den verschiedensten Richtungen geprüft. Er hat sowohl rohe, aus Lemongrasöl nur ausgesiedete Citralproben als auch Präparate, welche mit Säuren behandelt und durch Darstellung der krystallisirten Natriumbisulfitverbindung, sowie nochmaliges Fractioniren vorher sorgfältig gereinigt waren, nach dieser Richtung untersucht und ist in allen Fällen Semicarbazonen des Citrals begegnet, deren Schmelzpunkte zwischen 130—171° schwankten, bei dem Umkrystallisiren aus ein und demselben Lösungsmittel zwar zuweilen bei 135°, 167—168° und 171° constant zu werden schienen, sich aber in der Regel sofort änderten, wenn ein neues Lösungsmittel angewandt wurde, so zwar, dass die niedrig schmelzenden Krystallisationen immer wieder Antheile der höher schmelzenden Krystallisationen lieferten. Gleichzeitig mit der Aenderung der Schmelzpunkte wurde häufig auch eine Aenderung der Krystallform beobachtet. Ein niedriger Schmelzpunkt der Citralsemicarbazone rührt des Oefteren

[1]) Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2716, 2717.

[2]) Diese Berichte 27, 354 und 2020. [3]) Diese Berichte 28, 2133.

[4]) Diese Berichte 28, 1957. [5]) loc. cit.

[6]) Compt. rend. 121, 1159.

auch davon her, dass dem geprüften Citral Methylheptenon beigemengt ist, welches, wie es scheint, auch bei der Behandlung von Citral mit Säuren in kleinen Mengen gebildet wird und ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon giebt. Die geprüften gereinigten Citralproben ergaben bei der Döbner'schen Probe stets ein scharf und richtig schmelzendes Product.

Die unter bestimmten Bedingungen hergestellten Semicarbazone sind für manche Aldehyde und Ketone äusserst charakteristisch. Das ist aber, wie man sieht, bei dem Citral nicht der Fall. Uebrigens ist es, wie O. Wallach[1]) bereits dargelegt hat, keine auffallende Erscheinung, dass ein und derselbe Aldehyd bezw. ein und dasselbe Keton mehrere isomere Semicarbazone von verschiedenen Schmelzpunkten und Krystallformen geben. Die Isomerie kann in diesen Fällen verschiedene Ursachen haben, worauf O. Wallach[2]) ebenfalls schon hingewiesen hat. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, die isomeren Citralsemicarbazone in dieser Beziehung weiter zu untersuchen.

Jedenfalls zeigen die vorstehenden Darlegungen, dass man aus der Isomerie von Semicarbazonen der Aldehyde und Ketone nur dann einen berechtigten Rückschluss auf die Isomerie der betreffenden Aldehyde und Ketone ziehen kann, wenn die aus den Semicarbazonen regenerirten Aldehyde und Ketone unter gleichen Bedingungen immer wieder das nämliche bezw. die nämlichen Semicarbazone liefern.

Citral ist bislang der einzige aliphatische Terpenaldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher in ätherischen Oelen nachgewiesen worden ist. Neben demselben tritt nur sein Dihydroderivat, das Citronellal zuweilen unter den Producten des pflanzlichen Stoffwechsels auf. O. Doebner[3]) hat auf diesen Thatbestand zuerst aufmerksam gemacht und auch angegeben, wie man Citronellal neben Citral nachweisen kann.

Die alkalische Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton ist, wie ich bereits eingehend erläutert habe, schon mit äusserst schwachen alkalischen Agentien zu bewirken, von denen man anderweitige chemische Veränderungen nicht zu befürchten braucht.

Das Pseudojonon, das Product der alkalischen Condensation zwischen Citral und Aceton[4]) ist zur Zeit eine unschwer nachweisbare und als solche chemisch scharf zu kennzeichnende Verbindung. Der Nachweis von Citral in ätherischen Oelen kann daher auch so geführt werden, dass man die darin vorkommenden Aldehyde mit Aceton unter Anwendung einer möglichst geringen Menge eines alkalischen Agens, z. B. mit wenig Natriumäthylat in alkoholischer Lösung,

---

[1]) Diese Berichte 28, 1957.
[2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte 27, 2027.
[4]) Siehe auch D. R. P. 73089.

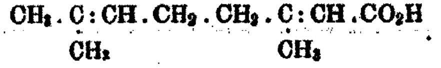
condensirt, das alkalische Agens nach Beendigung der Reaction genau neutralisirt, damit alle störenden Nebenwirkungen desselben vermieden werden, im Dampfstrom überschüssiges Aceton, sowie leichtflüchtige Bestandtheile des der Prüfung unterworfenen ätherischen Oeles abtreibt und das dabei zurückbleibende, schwerer flüchtige Oel behufs Umwandlung der gebildeten ungesättigten Ketone in Semicarbazone in alkoholischer Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt.

Die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschiedenen, in der Regel öligen Semicarbazone werden mittels eines starken Dampfstromes von flüchtigen Beimengungen völlig befreit und alsdann behufs Regenerirung der ungesättigten Ketone in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man einen Ueberschuss von Schwefelsäure und höhere Temperaturen sorgfältig vermeidet, wenn ein durch Säuren veränderliches Keton, z. B. Pseudojonon in Frage kommen kann. Auf diesem Wege, der eine Modification des zur Isolirung des Irons angewandten Verfahrens darstellt, sind, wie man sieht, alle Bedingungen ausgeschaltet, welche eine chemische Veränderung der in den ätherischen Oelen vorkommenden Aldehyde bezw. der sich daraus bei gelinder alkalischer Condensation bildenden ungesättigten Ketone bewirken könnten.

Auch mittels dieser Methode habe ich bislang in ätherischen Oelen von aliphatischen Terpenaldehyden der Formel $C_{10}H_{16}O$ nur Citral aufgefunden. In Sonderheit liefert Lemongrasöl unter den angegebenen Bedingungen ein sehr reines Pseudojonon. Weder Citral noch Pseudojonon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, beide sind daher optisch inactive Verbindungen. Durch Anwendung der obigen Methode auf Lemongrasöl lässt sich in bequemer Weise der Nachweis führen, dass die optische Activität des Lemongrasöls ausschliesslich von den Terpenen herstammt, welche Citral im Lemongrasöl begleiten. Man braucht zu dem Ende nur die vom gebildeten Pseudojonon direct und nach seiner Umwandlung in das ölige Semicarbazon im Dampfstrom abdestillirten Oele zu sammeln und ihre optische Activität unter Berücksichtigung der zum Versuch angewandten Menge mit der des Lemongrasöls zu vergleichen.

Geraniumsäure

(Dimethyl-2.6-octdien-2.6-säure-8),



$$CH_3.\underset{CH_3}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{C}:CH.CO_2H$$

Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in diesen Berichten **26**, 2717 angeführt.

Geraniumsäure ist zuerst von Fr. W. Semmler[1]) durch Kochen von Citral mit Wasser und Silberoxyd dargestellt worden. Sie lässt

---

[1]) Diese Berichte **24**, 208.

sich weit bequemer erhalten[1]), indem man dem Oxim des Citrals nach der Methode von Lach Wasser entzieht und das dabei sich bildende Geraniumsäurenitril in bekannter Weise verseift. Die Ausbeuten an Geraniumsäure sind recht befriedigende, aber niemals quantitativ, da bei der Einwirkung von Alkalihydrat auf Geraniumsäurenitril ein Theil des letzteren immer in natürliches Methylheptenon und Acetonitril bezw. Essigsäure zerfällt.

Die Constitution der Geraniumsäure ergiebt sich in bestimmtester und durchaus eindeutiger Weise 1. aus den soeben angeführten beiden Bildungsweisen der Geraniumsäure aus Citral und 2. aus dem hierunter erläuterten, von Barbier und Bouveault[2]) zuerst bewirkten Aufbau der Geraniumsäure aus dem natürlichen Methylheptenon, dessen chemische Constitution, wie ich dargethan habe, sowohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege endgültig ermittelt ist.

Da eine völlig durchsichtige Synthese der Geraniumsäure für die theoretische Erkenntniss der aliphatischen Terpenverbindungen von grosser Bedeutung ist, beschreibe ich hierunter die nach dem Verfahren von Barbier und Bouveault ausgeführte künstliche Darstellung der Geraniumsäure auf Grund von Versuchen, welche Hr. H. Tigges in meinem Laboratorium angestellt hat[3]).

Barbier und Bouveault haben zunächst Jodessigsäureäthylester, Zink und Methylheptenon im Sinne der Gleichung

---

[1]) F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2716, 2718.

[2]) Compt. rend. 122 (1896), 393.

[3]) Anmerkung. Ich benutze die sich darbietende Gelegenheit, die Bedeutung der erwähnten Beobachtungen meiner französischen Collegen anzuerkennen, um so lieber, weil ich andererseits gegen die in den Abhandlungen von Barbier und Bouveault mehrfach vorkommenden Behauptungen, die nunmehr als endgültig festgestellte Constitution von natürlichem Methylheptenon und Citral habe sich zuerst aus ihren Arbeiten ergeben, mit aller Entschiedenheit Verwahrung einlegen muss. Die chemische Constitution des natürlichen Methylheptenons folgt keineswegs aus der auch von Barbier und Bouveault gemachten Beobachtung, dass Citral (Lemonal) bei der Einwirkung oxydirender Agentien unter Umständen Aceton liefert, sondern ist zuerst analytisch von Semmler und mir durch die systematische Zerlegung von natürlichem Methylheptenon in Aceton und Lävulinsäure nachgewiesen worden. Barbier's Formeln der aliphatischen Terpenverbindungen haben so oft gewechselt, weil der französische Forscher bei der Interpretation seiner Versuchsergebnisse von unzulänglichen Beobachtungen ausgegangen ist. Constitutionsformeln in den Terpen- und Campher-Reihen sind im Wesentlichen gegenstandslos, wenn sie sich nicht mindestens auf einen systematischen Abbau stützen. Aus den erläuterten Gründen werde ich in dieser Abhandlung auf Barbier's Formeln nur dann zurückkommen, wenn besondere Gründe dafür sprechen.

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + JCH_2.CO_2C_2H_5 + Zn$$
$$= (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(O.ZnJ).CH_2.CO_2C_2H_5.$$

auf einander wirken lassen.

Der dazu erforderliche Jodessigsäureäthylester lässt sich nach Kekulé unschwer durch kurzes Digeriren bei 50° von 49 Theilen Chloressigsäureester, 66.4 Theilen Jodkalium und 150 ccm Alkohol (90-grädig) gewinnen. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab, siedet den Alkohol bei gewöhnlichem Druck und den Jodessigsäureester unter vermindertem Druck über und gewinnt so ca. 74 Theile Jodessigsäureester, welcher unter 16 mm Druck bei 75—78° und unter Atmosphärendruck bei 178—180° siedet.

Jodessigsäureester ist eine sehr zersetzliche und ausserdem unangenehm zu handhabende Verbindung, da ihre Dämpfe schon in stark verdünntem Zustande die Schleimhäute der Augen in heftigster Weise angreifen.

Zur Synthese der Geraniumsäure kann man an Stelle von Jodessigsäureester nicht Chloressigsäureester anwenden, da dieser mit Methylheptenon und Zink nur sehr langsam reagirt, auch wenn man die Wirkung des Zinks nach Gladstone und Tribe[1]) durch Verkupferung (Herstellung eines Zink-Kupfer-Paares) verstärkt.

Bromessigsäureester[2]) leistet dagegen bei der künstlichen Darstellung von Geraniumsäure gute Dienste. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

55.7 Theile Bromessigester, 42 Theile Methylheptenon und 1 Theil geraspeltes Zink werden in einem geräumigen, mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis Reaction eintritt, wobei das Zink unter Trübung der Flüssigkeit gelöst wird. Man entfernt vom Wasserbade und fügt das Zink durch das Steigrohr in kleinen Portionen hinzu, indem man jedes Mal bis zum Auflösen des eingetragenen Zinks schüttelt. Anfangs ist die Reaction heftig, allmählich vermindert sich aber ihre Intensität, sodass man später grössere Mengen Zinks auf einmal hinzufügen darf. Nachdem man die berechnete Menge Zink (21.8 Theile) in Form von Zinkfeile eingetragen hat, erwärmt man noch etwa drei Stunden auf dem Wasserbade, um die Wechselwirkung möglichst zu Ende zu treiben. Es resultirt eine trübe, hellbraune, nach dem Erkalten zähflüssige Masse, in welcher sich etwas unangegriffenes Zink befindet. Dieses durch stärkeres Erwärmen in Lösung zu bringen, ist nicht rathsam, da dadurch unliebsame, die Ausbeuten an Oxydihydrogeraniumsäure beein-

[1]) Journ. Chem. Soc. Transact. (1884) 45, 154.

[2]) Die Verbindung ist käuflich und daher ein ebenso bequemes Ausgangsmaterial wie Chloressigsäureester.

trächtigende Nebenreactionen veranlasst werden. Das noch warme Reactionsproduct wird in verdünnte Schwefelsäure (1:10) gegossen und das Gemisch etwa 12 Stunden mittels einer geeigneten Maschine geschüttelt. Man äthert aus und wäscht die ätherische Lösung solange mit verdünnter Schwefelsäure, als diese daraus noch Zink aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet. Man siedet den Aether ab und fractionirt den Rückstand unter vermindertem Druck. Als Hauptproduct erhält man dabei:

Oxydihydrogeraniumsäureäthylester
(Dimethyl-2.6-octen-2-ol-6-säure-8-äthylester),

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH) . CH_2 . CO_2 C_2 H_5 \end{array}$$

Derselbe enthält in der Regel kleine Mengen von Halogen, welche Verunreinigung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zu entfernen ist. Der reine Ester stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter 25 mm Druck um 150° siedet (B. u. B. geben unter 7 mm Druck 125—135° an).

$C_{12}H_{22}O_3$. Ber. C 67.29, H 10.28.
Gef. » 67.72, » 10.28.

Volumgewicht bei 17.5° = 0.9621.
Brechungsindex n_D = 1.45759.
Mol.-Refr. ber. für $C_{12}H_{22}O_3$ = = 60.33.
» gefunden = 60.65.

Oxydihydrogeraniumsäure (Dimethyl-2.6-octen-2-ol-6-säure-8),

$$\begin{array}{l} CH_3 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH) . CH_2 . CO_2 H, \end{array}$$

ist unschwer durch Verseifen des vorstehend beschriebenen Esters mit ca. 15-procentiger, wässrig-alkoholischer Kalilauge zu erhalten. Die Zersetzung erfolgt nur langsam, man muss daher das Erhitzen 5—6 Stunden fortsetzen.

Oxydihydrogeraniumsäure bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges hellgelbes Oel, welches schwer von Wasser, leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird und unter 8 mm Druck um 168° siedet.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.51, H 9.68.
Gef. » 63.90, » 9.88.

Volumgewicht bei 16° = 1.020.
Brechungsindex n_D = 1.46998.
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O_3$ = = 50.96.
» gefunden = 50.87.

Oxydihydrogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, geht bei dem Schütteln mit 70-procentiger Schwefelsäure mit grösster Leichtigkeit in die cyclische, bei 106° schmelzende Isogeraniumsäure[1]), $C_{10}H_{16}O_2$, über.

Geraniumsäure

(Dimethyl-2.6-octadien-2.6-säure-8),

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CO_2H$$

Oxydihydrogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, wird dagegen in die gewöhnliche aliphatische Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, umgewandelt, wenn man sie mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Drittel ihres Gewichts von wasserfreiem Natriumacetat 5—6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das durch Wasser abgeschiedene ölige Reactionsproduct wird durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von dem grössten Theil der darin vorhandenen Essigsäure befreit und sodann im Dampfstrom destillirt, wobei man die zuerst übergehenden Oeltropfen, meist Kohlenwasserstoffe, verwirft. Man löst die so gewonnene rohe Geraniumsäure in Alkalilauge und befreit die alkalische Lösung durch Ausschütteln mit Aether von anhaftenden neutralen Bestandtheilen. Die aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, synthetische Geraniumsäure siedete unter 18 mm Druck bei 157.5—159.5°, während der Siedepunkt der reinen aliphatischen Geraniumsäure (diese Berichte 26, 2718) unter 13 mm Druck bei 153° angegeben ist.

Volumgewicht der synthetischen Säure bei 19° = 0.964.
Brechungsindex n_D = 1.48362.
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{16}O_2$ $\overline{R}_2$ = 49.35.
» gefunden = 49.32.
$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.51.
Gef. » 71.62, » 9.46.

Die synthetische Verbindung wird durch die angeführten Zahlen mit aller Schärfe als aliphatische Geraniumsäure gekennzeichnet.

Ein mit Sand verdünntes Gemenge aus äquivalenten Mengen von geraniumsaurem und ameisensaurem Calcium, — welches man unschwer bereiten kann, indem man zuerst Calciumformiat und Calciumhydrat abwägt, darauf in alkoholischer Lösung die entsprechende Menge Geraniumsäure hinzufügt, das Ganze unter häufigem Umrühren zur Trockne verdunstet und schliesslich mit Sand vermischt — liefert bei der trockenen Destillation im luftverdünnten Raume reichliche Mengen von Citral. Man kann also auf rein synthetischem Wege nicht nur zur Geraniumsäure, sondern auch zu ihrem Aldehyd, dem Citral, gelangen.

[1]) F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

Geraniumsäure lässt sich leicht und in schärfster Weise als solche durch Umwandlung in die cyclische Isogeraniumsäure kennzeichnen, was durch Schütteln mit 60—70-procentiger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder auch durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren bewirkt werden kann.

Die aus Citral dargestellte Geraniumsäure wie auch die synthetische Geraniumsäure lieferten dabei die nämliche cyclische Isogeraniumsäure. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde neuerdings nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroïn etwas höher, als früher angegeben[1]) (103.5°) nämlich bei 106° beobachtet.

Geraniol (Dimethyl-2.6-octdien-2.6-ol-8),

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH \end{array}$$

Die physikalischen Eigenschaften dieses primären, von O. Jacobsen[2]) aus indischem Geraniumöl isolirten Alkohols sind diese Berichte 26, 2711[3]) angegeben. Aus Geraniol erhält man bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in guten Ausbeuten den Aldehyd Citral[4]). Die durch die obige Formel zum Ausdruck gebrachte chemische Constitution des Geraniols ergiebt sich aus dieser Umwandlung und noch sicherer aus der Thatsache, dass der Aldehyd Citral in glatter Weise reines Geraniol liefert, wenn man ihn unter Beobachtung der von R. Schmidt und mir[5]) für die Darstellung von Citronellol aus Citronellal angegebenen Vorsichtsmaassregeln in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt. Der Aldehyd Citral wird von alkalischen Agentien leicht verändert, d. h. unter Abspaltung von Methylheptenon und Acetaldehyd zersetzt, sowie polymerisirt und verharzt, während der Alkohol Geraniol gegen diese Agentien viel beständiger ist. Man kann daher das in den Reductionsproducten des Citrals noch vorhandene unveränderte Citral leicht durch Erhitzen mit Alkalilauge zerstören. In diesem Falle hat man indessen bei etwaigem directen Aussieden des Geraniols wohl zu beobachten, dass die in den Reductionsproducten vorhandenen Harze und polymeren Verbindungen den Siedepunkt des Geraniols verzögern, und dass von den Polymeren nicht unerhebliche Mengen in die Destillate übergehen, deren Volumgewicht dadurch in der Regel erhöht wird.

---

[1]) Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

[2]) Ann. d. Chem. 157, 232.

[3]) Siehe auch Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. 56 (1897), 508.

[4]) Siehe Fr. W. Semmler, diese Berichte 23, 2966.

[5]) Diese Berichte 29, 906.

In einem solchen Falle ist ein methodisches, häufig wiederholtes Fractioniren nothwendig, um zu einem reinen Product von richtigem Siedepunkt und zutreffendem Volumgewicht zu gelangen.

Bei der Reindarstellung des Geraniols aus Citral lässt sich dieser Uebelstand vermeiden, indem man das mit Alkalihydrat erwärmte Rohproduct zunächst im Dampfstrome destillirt und dabei die zuletzt übergehenden Antheile verwirft. Ich habe es gleichwohl für angezeigt gehalten, auf die soeben erörterten, bekannten Umstände nochmals aufmerksam zu machen, weil sie bei der Verarbeitung ungesättigter, zur Polymerisation geneigter, organischer Verbindungen nicht immer ausreichend beachtet werden.

Geraniol bildet mit wasserfreiem Chlorcalcium, wie schon der Entdecker dieses Alkohols, O. Jacobsen[1]) festgestellt hat, eine krystallisirende, in Aether unlösliche Doppelverbindung, welche sich durch Waschen mit Aether von allen anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt. Geraniol ist zwar einem Alkoholgemenge nicht quantitativ in Form dieser Doppelverbindung zu entziehen, doch kann dieselbe gleichwohl zum Nachweis von Geraniol herangezogen werden, da nur Alkoholgemenge, welche arm an Geraniol sind, die Doppelverbindung nicht geben. Sie eignet sich vortrefflich zur Reindarstellung des Geraniols, da sie durch Wasser glatt unter Abscheidung dieses Alkohols zerlegt wird.

Zur Reindarstellung des Geraniols kann ebenfalls die von P. Krüger und mir[2]) für die Isolirung von Alkoholen aus Gemengen derselben mit Kohlenwasserstoffen etc. empfohlene Methode benutzt werden, welche auf der Umwandlung der entsprechenden Natriumalkoholate in phtalestersaures Natrium beruht, und welche zu gleichem Zweck auch A. Haller[3]) verwendet hat. Diese Methode giebt zwar nicht quantitative Ausbeuten, aber richtig gehandhabt, absolut reine Producte.

H. Erdmann[4]) hat beobachtet, dass geranylphtalestersaures Silber im krystallisirten Zustande erhalten werden kann. Der genannte Autor hat Geraniol aus dem krystallisirten Silbersalz regenerirt. Es bedarf dieses umständlichen Verfahrens nicht, um Geraniol rein zu gewinnen. Das nach dem Verfahren von Paul Krüger und mir sorgfältig dargestellte geranylphtalestersaure Natrium liefert bei der Verseifung ein ebenso reines Product.

Ein zur schnellen Identificirung des Geraniols sich eignendes Reagens ist Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N.CO.Cl$. Dasselbe ist für diesen Zweck von H. Erdmann und P. Huth[5]) em-

[1]) Diese Berichte 29, 906. [2]) Diese Berichte 29, 901.
[3]) Compt. rend. 122, 865. [4]) Journ. für prakt. Chem. 56, 17.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. 53 [1896], 45.

pfohlen worden und wandelt Geraniol unter geeigneten Bedingungen in Diphenylcarbaminsäuregeranylester, $(C_6H_5)_2N.COOC_{10}H_{17}$, um. Den uncorrigirten Schmelzpunkt dieser Verbindung habe ich übereinstimmend mit den ersten Angaben der genannten Autoren bei den im Capillarrohr in gewohnter Weise ausgeführten Bestimmungen bei 83—84° beobachtet. Neuerdings[1]) wird der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 82.2° angegeben. Dieser geringe Unterschied ist praktisch bedeutungslos; ich habe ihn daher nicht weiter verfolgt. H. Erdmann und P. Huth führen in der zuerst citirten Mittheilung eine Darstellungsweise des obigen krystallisirten Geraniolderivates nicht an; ich habe daher constatirt[2]), dass es sich leicht durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf die in Aether vertheilte Natriumverbindung des Geraniols erhalten lässt. H. Erdmann empfiehlt neuerdings[3]), den Diphenylcarbaminsäuregeranylester durch fünfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Rohgeraniol, 35 ccm Pyridin und 75 g Diphenylharnstoffchlorid am Rückflusskühler darzustellen. Dieses complicirtere Verfahren bietet meines Erachtens der sich zwischen Diphenylharnstoffchlorid und Natriumgeranylat in Anwesenheit von Aether in kürzester Zeit vollziehenden Umsetzung gegenüber keine Vortheile dar.

Sowohl die krystallisirte Doppelverbindung des Geraniols mit Chlorcalcium als auch der krystallisirte Diphenylcarbaminsäuregeranylester verdienen als Mittel zur Kennzeichnung des Geraniols besondere Beachtung, weil die ausser Geraniol in ätherischen Oelen häufig auftretenden, ungesättigten, aliphatischen Terpenalkohole *l*- und *d*-Linalool und *l*- und *d*-Citronellol unter gleichen Bedingungen krystallisirte Derivate nicht geben[4]).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **56** [1897], 1.

[2]) Diese Berichte **29**, 920. [3]) Journ. für prakt. Chem. **56** [1897], 9.

[4]) Anmerkung. In der zuletzt citirten Abhandlung erörtert H. Erdmann, zum Theil in Gemeinschaft mit E. Erdmann und P. Huth, ausführlich die Wechselwirkung zwischen Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin einerseits und Geraniol sowie anderen Terpenalkoholen andererseits und stellt fest, dass Di-β-naphtylharnstoffchlorid, in Anwesenheit von Pyridin mit Geraniol erhitzt, den bei 105—107° schmelzenden, gut krystallisirenden Di-β-naphtylcarbaminsäuregeranylester liefert. Ausserdem wird über eine Untersuchung der bereits von A. Haller, P. Krüger und mir, sowie von anderen Chemikern zu Zwecken der Reinigung vielfach benutzten Geranyl- und Citronellyl-Phtalestersäuren berichtet. Die Silbersalze dieser Phtalestersäuren sind krystallisirt zu erhalten; die übrigen von H. Erdmann bearbeiteten Derivate derselben zeigen wenig erquickliche Eigenschaften.

Andere Thatsachen oder Beobachtungen, welche eine Erweiterung oder Vertiefung unserer Kenntnisse des Geraniols darstellen, sind in der betreffenden Mittheilung nicht enthalten. Wohl aber wird darin der schon von H. Erdmann und P. Huth (Journ. f. prakt. Chemie **53** [1896], 46) gemachte Vor-

Der Entdecker des Geraniols, O. Jacobsen, hat bereits beobachtet[1]), dass dieser Alkohol bei dem Behandeln mit Salzsäure ein

schlag erneuert, an Stelle des Namens Geraniol den Namen Rhodinol zu setzen. Dieser Vorschlag hat sich der lebhaften Befürwortung von Th. Poleck (Journ. f. prakt. Chemie 56 [1897], 515 und diese Berichte 31, 29) zu erfreuen. Der Name Rhodinol ist von C. U. Eckart, einem Schüler Th. Poleck's (diese Berichte 24 [1891], 4205), einem vermeintlich specifischen, alkoholischen Bestandtheil des Rosenöls gegeben worden. Spätere Untersuchungen (siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, Darstellung von Citral aus dem sogenannten Rhodinol, diese Berichte 26, 2714; J. Bertram und E. Gildemeister, Darstellung der krystallisirten Chlorcalciumverbindung des Geraniols aus Rosenöl, Journ. f. prakt. Chemie 49 [1894], 185; Barbier und Bouveault, Isolirung eines nach der Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzten Alkohols aus dem Rosenöl, Compt. rend. 122 [1896], 580 und F. Tiemann und R. Schmidt, Charakterisirung der beiden Terpenalkohole des Rosenöls als Geraniol und *l*-Citronellol und quantitative Bestimmung beider neben einander, diese Berichte 29 [1896], 922) haben ergeben, dass der vermeintlich specifische Terpenalkohol des Rosenöls zu etwa 75 pCt. aus Geraniol und zu etwa 25 pCt. aus *l*-Citronellol besteht. Damit ist die Berechtigung des Namens Rhodinol fortgefallen. (Siehe auch Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie 56 [1897], 506.)

Wie Geraniol, so findet sich auch Citronellol, und zwar gewöhnlich ein Gemisch von *d*- und *l*-Citronellol, in vielen ätherischen Oelen. Charakteristisch für Rosenöl ist das alleinige Auftreten von *l*-Citronellol in demselben. Aus diesem Grunde erscheint es zulässig, das reine *l*-Citronellol mit einem besonderen Namen, z. B. Rhodinol, zu bezeichnen. Ich selbst lege darauf aber durchaus keinen Werth und erkläre mich völlig damit einverstanden, dass der überflüssig gewordene Name Rhodinol behufs möglichster Vermeidung von Irrthümern aus der chemischen Litteratur entfernt wird.

Eine Ersetzung des Namens Geraniol durch den Namen Rhodinol kann um so weniger in Betracht kommen, als der Name Geraniol von dem Entdecker dieses, als chemisches Individuum schon vor 27 Jahren ausreichend charakterisirten Alkohols herrührt und sich in der chemischen Litteratur völlig eingebürgert hat. Ausserdem kann der Name Rhodinol bei Fachgenossen, welche der Terpenchemie fernstehen, die unzutreffende Vorstellung erwecken, als liege in dem betreffenden Alkohol der wichtigste Riechstoff des Rosenöls, oder gar das eigentliche aromatische Princip der Rosen vor. Diese Auffassung ist völlig verkehrt, wie R. Schmidt und ich schon einmal (diese Berichte 29, 924) betont haben. Der Geruch der Rosen wird nicht durch einen einzigen Riechstoff bedingt, sondern rührt von einer ganzen Reihe riechender Körper, Geraniol, *l*-Citronellol, Estern beider Alkohole, Geranial und *l*-Citronellal und möglicher Weise auch noch von kleinen Mengen anderer Riechstoffe her, welche der Aufmerksamkeit der Chemiker bislang entgangen sind.

Das riechende Princip der Rosen gehört also zur Klasse der zusammengesetzten Riechstoffe.

[1]) Ann. d. Chem. 157, 236.

leicht veränderliches, nach der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ zusammengesetztes Chlorid liefert.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass aliphatische primäre Alkohole, aus denen ihrer chemischen Structur nach secundäre oder tertiäre Alkylderivate entstehen können, bei vielen Umsetzungen wenigstens theilweise in Verbindungen übergehen, welche ein secundäres bezw. tertiäres Alkyl enthalten.

Es war mithin vorauszusehen, dass das zuerst von Jacobsen dargestellte Geranylchlorid nicht aus einer einheitlichen chemischen Verbindung, sondern aus mehreren isomeren Chloriden bestehe und vielleicht auch ein tertiäres Alkylchlorid enthalte. Um diesen Sachverhalt klarzustellen, wurde eine grössere Menge Geraniols mit überschüssiger Salzsäure behandelt. Aus dem entstandenen Gemenge isomerer Chloride wurden die Alkohole durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge regenerirt.

Mein langjähriger, mit den Terpenalkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$ besonders vertrauter Mitarbeiter, Hr. Fr. W. Semmler, hat es übernommen, das in der soeben erläuterten Weise aus Geraniol dargestellte Alkoholgemenge auf Linalool zu prüfen und darin ca. 50 pCt. von inactivem Linalool neben zurückgebildetem, durch die charakteristische Chlorcalciumverbindung nachgewiesenem Geraniol und anderen Umwandlungsproducten des letzteren aufgefunden. Ich gedenke, auf die Umwandlungsproducte des Geranylchlorids in einer späteren Mittheilung zurückzukommen und beschränke mich zur Zeit darauf, zu constatiren, dass wir in der Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol und der Behandlung der Reactionsproducte mit alkoholischer Alkalilauge über ein bequemes Mittel verfügen, um von dem primären Alkohol Geraniol zu dem tertiären Alkohol Linalool zu gelangen.

Ein anderer Uebergang von Geraniol zum inactiven Linalool ist in dem Handelsbericht der Firma Schimmel & Co. vom April 1898 constatirt worden. Danach geht Geraniol bei dem Erhitzen mit Wasser im Autoclaven auf 200° theilweise in Linalool über.

Linalool (Dimethyl-2.6-octdien-2.7-ol-6),

$$CH_3 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH) . CH : CH_2 .$$

Linalool unterscheidet sich von den drei vorher erörterten Gliedern der Citralreihe, Citral, Geraniumsäure und Geraniol, durch optische Activität. Linalool muss demnach ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Es geht unter der Einwirkung oxydirender Agentien ausserordentlich leicht in natürliches Methylheptenon über, woraus sich die Anwesenheit des Restes

$$(CH_3)_2 C : CH . CH_2 . CH_2 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} :$$

in seinem Molekül ergiebt. Unter gleichem Druck, z. B. dem atmosphärischen, liegt sein Siedepunkt, ca. 190—195°, erheblich niedriger als der des isomeren primären Alkohols Geraniol, ca. 230°. Berücksichtigt man ausserdem, dass im Linalool der Rest C_3H_4O mit dem Methylheptenonrest

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:$$

so verbunden sein muss, dass ein optisch activer, von dem isomeren Geraniol verschiedener, niedriger siedender Alkohol entsteht, so kann für Linalool nur noch die oben angegebene Formel:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CH:CH_2$$

in Frage kommen. Die Eigenschaften des von R. Schmidt und mir[1]) aus natürlichem Methylheptenon, Zink und Jodallyl synthetisch dargestellten Homolinalools stehen mit dieser Auffassung im Einklang. Die von Barbier und Bouveault[2]) für Linalool noch in Betracht gezogenen Formeln:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.C(OH):CH_2$$

und

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH:CH.OH,$$

können nicht zutreffen, weil die erstere die erfahrungsgemäss unbeständige desmotrope Form (Enolform) eines nur eine doppelte Bindung enthaltenden Ketons:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CO.CH_3$$

darstellt und die zweite im gleichen Sinne als die unbeständige Enolform des bekannten Aldehyds Citronellal:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2.COH$$

erscheint.

Würde durch eine dieser Formeln die wirkliche Atomverkettung zum Ausdruck gebracht, so müsste Linalool wenigstens unter Umständen als ein Methylketon oder als Citronellal reagiren, was bekanntlich noch niemals beobachtet worden ist.

In den linaloolhaltigen ätherischen Oelen finden sich in der Regel Gemische der *l*- und *d*-Configuration des Linalools vor; die Linaloole verschiedener Herkunft zeigen daher in der Regel ein verschiedenes optisches Drehungsvermögen. Von den beiden Configurationen des Linalools ist die *l*-Configuration am wenigsten beständig; sie wird bei

[1]) Diese Berichte 29, 691. [2]) Compt. rend. 122, 842.

Einwirkung chemischer Agentien und zumal von Säuren entweder unter Bildung von Kohlenwasserstoffen Dipenten, Terpinen u. s. f. zersetzt oder mehr oder weniger vollständig in die *d*-Configuration des Linalools umgewandelt. Die längere Zeit mit chemischen Agentien und namentlich mit Säuren behandelten *l*-Linaloolpräparate zeigen aus den soeben erörterten Gründen entweder nur schwache Linksdrehung oder gar eine mehr oder weniger ausgesprochene Rechtsdrehung. Dabei ist aber wohl zu beachten, dass die Rechtsdrehung der mit starken chemischen Agentien behandelten Linaloolpräparate häufig von rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffen und, wie K. Stephan nach einer mir gemachten privaten Mittheilung neuerdings beobachtet hat, auch von gebildetem stark rechtsdrehenden (10° im 1 dcm-Rohr) Terpineol herrührt. Die Bildung von optisch activen Verbindungen aus Linalool ist äusserst interessant und bedarf der weiteren Aufklärung. Gemische von *d*- und *l*-Configurationen des Linalools sind unter den Namen: Aurantiol, Lavendol, Nerolol etc. beschrieben; die aus ätherischen Oelen isolirte reinste *d*-Configuration des Linalools ist das Coriandrol des Corianderöls[1]) und die aus ätherischen Oelen abgeschiedene reinste *l*-Configuration des Linalools ist das Licareol[2]) des Licariöles. Ich theile hierunter die physikalischen Eigenschaften der aus dem Licariöl isolirten *l*-Configuration des Linalools mit:

Siedepunkt unter 14 mm Druck	86—87°
Volumgewicht bei 20°	0.8622
Brechungsindex n_D	1.46108
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O|''_{2}$	48.86
Gefunden	49.13
Direct beobachtete Linksdrehung im 1 dm-Rohr	16° 55′
$[\alpha]_D$	19° 37′

Eine etwas höhere Linksdrehung $[\alpha]_D = -20°7'$ ist nur noch von E. Gildemeister[3]) an einem aus Limettoel dargestellten Linalool beobachtet worden.

Ich stelle diesen Zahlen die von Hrn. Dr. R. Schmidt für Coriandrol festgestellten Werthe gegenüber:

Siedepunkt unter 12 mm Druck	85—86°
Volumgewicht bei 17.5°	0.8726
Brechungsindex n_D	1.46455
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O|''_{2}$	48.86
Gefunden	48.78
Direct beobachtete Rechtsdrehung im 1 dm-Rohr	11° 36′
$[\alpha]_D$	13° 19′

[1]) Barbier, Bull. soc. chim. [3] 9, 914.
[2]) Barbier, Bull. soc. chim. [3] 9, 1002.
[3]) Archiv für Pharmacie 233, 179, 187.

Die vorstehenden Zahlen zeigen in dem untersuchten Coriandrol die Anwesenheit von noch kleinen Mengen der l. Configuration des Linalools an.

Linalool, mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° erhitzt, geht nur sehr allmählich und unvollständig in Linalylacetat über; auch findet dabei eine wesentliche Aenderung seiner optischen Drehung nicht statt. Die Esterbildung ist durch Zusatz von Natriumacetat nicht zu fördern. Steigert man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool die Temperatur auf 140—150°, so wird, je nach der Reactionsdauer, *l*-Linalool mehr oder weniger in *d*-Linalool und sowohl *d*- als auch *l*-Linalool theilweise in Geraniol umgelagert. Das letztere ist mit Essigsäureanhydrid leicht zu verestern.

Als Producte dieser Reactionen erhält man daher in der Regel ein rechtsdrehendes, bezw. ein nur schwach linksdrehendes Gemenge aus *d*- und *l*-Linalool, welche zum geringen Theile in die correspondirenden Essigester umgewandelt sind, und von Geranylacetat. Aus dem beim Verseifen dieses Gemisches resultirenden Gemenge von Terpenalkoholen ist Geraniol durch blosses Fractioniren kaum völlig abzuscheiden. Aus den höher siedenden Fractionen lässt sich aber das Geraniol mit Hilfe der krystallisirten Doppelverbindung mit Chlorcalcium leicht abscheiden und ist darin auch durch Umwandlung in den bei 83° schmelzenden Diphenylcarbaminsäuregeranylester unschwer nachzuweisen [1]). Neuerdings ist von der Firma Schimmel & Co. (siehe Handelsberichte derselben vom April 1898, Seite 34) festgestellt worden, dass bei dem Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid ausserdem Terpineol bezw. der Essigester desselben entsteht.

Die optische Rechtsdrehung der bei dem Erhitzen von *l*-Linalool mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Producte hat Barbier [2]) veranlasst, dabei die Bildung eines eigenartigen, rechtsdrehenden, neuen Alkohols, Licarhodol, anzunehmen.

Diese Annahme trifft aus den soeben dargelegten Gründen nicht zu.

Die beiden Configurationen des Linalools werden ebenso wie Geraniol unter der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren und in Sonderheit von verdünnter Schwefelsäure leicht hydrolysirt und gehen dabei, wie R. Schmidt und ich [3]) gezeigt haben, schliesslich in Terpinhydrat über.

Auf Anlagerung von Wasser bezw. von den Elementen einer organischen Säure an einer Stelle und Abspaltung von Wasser bezw.

---

[1]) Siehe auch G. Bouchardat, Compt. rend. 116, 1253 sowie Bertram und Gildemeister, Journ. für prakt. Chem. 49 (1894), 192.

[2]) Siehe die bezgl. Publicationen dieses Autors in den Comptes rendus u. s. f.

[3]) Diese Berichte 28, 2137.

Säure an einer anderen Stelle des Linaloolmoleküls beruht, wie die nachstehenden Schemata versinnbildlichen:

$$CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}.(OH).CH:CH_2 + H_2O$$

$$= CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CH_2.CH_2.OH - H_2O$$

$$= CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH,$$

der unter verschiedenen Bedingungen erfolgende Uebergang von Linalool in Geraniol. Es ist bemerkenswerth, dass in allen Fällen, in denen Geraniol sich bildet, gleichzeitig die optische Drehung des nicht umgewandelten Linalools sich ändert. Es erhellt daraus von Neuem, dass die sauren Agentien, welche die Umlagerung des tertiären Alkohols Linalool in den primären Alkohol Geraniol veranlassen, entweder die *l*-Configuration des Linalools zuerst angreifen oder diese theilweise zu der *d*-Configuration invertiren.

Wenn man z. B. nach dem Verfahren von J. Bertram [1]) Linaloylacetat darzustellen versucht, indem man ein Gemenge von 100 Theilen Linalool, 250 Theilen Eisessig und 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure einige Stunden bei 17 — 25° aufeinander wirken lässt, sodann mit Wasser verdünnt und das mit Natriumbicarbonat-Lösung sorgfältig gewaschene Reactionsproduct übersiedet, so erhält man ein rechtsdrehendes Gemenge von Geranylacetat und Linaloylacetat, aus welchem man durch Verseifen der Ester, erneutes Fractioniren der Alkohole und Darstellung der festen Chlorcalcium-Verbindung reines Geraniol isoliren kann.

Wenn man aber bei dem soeben beschriebenen Versuch die Temperatur steigert oder Eisessig und Schwefelsäure lange Zeit auf Linalool einwirken lässt, so erfolgt auch eine Umwandlung des letzteren nach der Richtung des Terpinhydrats, so zwar, dass Derivate dieser Verbindung, wie z. B. Terpineol, Dipenten, Terpinen u. s. f. in immer grösseren Mengen sich den ersten Reactionsproducten, Linaloylacetat und Geranylacetat, zugesellen.

Der primäre Alkohol Geraniol wird durch Chromsäure und Schwefelsäure zwar nicht mit quantitativen, aber doch mit befriedigenden Ausbeuten zu Citral oxydirt.

Der Aldehyd Citral entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus dem tertiären Alkohol Linalool, allerdings in relativ weit geringerer Menge.

Bei Einwirkung von Säuren werden, wie oben gezeigt wurde, gewisse Antheile des dem Versuch unterworfenen Linalools schnell in Geraniol umgewandelt.

---

[1]) D. R. P. 80711; diese Berichte 28 (1895) R. 582.

Das Auftreten von Citral auch unter den Producten der mit Chromsäuregemisch ausgeführten Oxydation des tertiären Alkohols Linalool ist also eine unschwer verständliche Erscheinung.

Ein ähnlicher Vorgang ist schon im Jahre 1877 von A. Butlerow[1]) beobachtet worden, welcher constatirt hat, dass der tertiäre Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH$, bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.CO_2H$, d. h. von der dem primären Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$, entsprechenden Säure liefert.

Die beiden primären aliphatischen Terpenalkohole Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, und Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, werden in Phtalestersäuren übergeführt, wenn man sie mit der äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid auf circa 150° erhitzt. Die Citronellylphtalestersäure, $C_{10}H_{19}.O_2C.C_6H_4.CO_2H$, ist bei höheren Temperaturgraden beständiger, als die Geranylphtalestersäure, $C_{10}H_{17}.O_2C.C_6H_4.CO_2H$. Wenn man die Temperatur des Gemenges über 200° steigert, wird die letztere unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, die erstere aber nicht verändert. Man kann auf dieses Verhalten, wie R. Schmidt und ich[2]) dargelegt haben, eine Methode zur annähernden Trennung des Citronellols vom Geraniol gründen. Sicherer und auch bequemer ist es aber, Citronellol aus einem Gemenge der beiden genannten primären Alkohole mittels des Phosphortrichloridverfahrens (diese Berichte 29, 921 und 922) abzuscheiden.

Wesentlich anders als die beiden primären Alkohole, Citronellol und Geraniol, verhält sich der tertiäre Alkohol Linalool beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid.

Linalool löst dieses Anhydrid, ohne dass sich alsbald, z. B. schon nach viertelstündigem Erhitzen, wesentliche Mengen einer Phtalestersäure bilden. Wenn man Linalool längere Zeit mit Phtalsäureanhydrid auf ca. 150° erhitzt, so erleidet es analoge Veränderungen, wie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die optische Linksdrehung des dem Versuch unterworfenen Linalools vermindert sich allmählich und geht schliesslich in Rechtsdrehung über. Gleichzeitig wird ein Theil des Linalools in Geraniol umgewandelt, welches anfängt, sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Geranylphtalestersäure zu vereinigen, sobald der Geraniolgehalt des Alkoholgemisches auf einige Procente gestiegen ist.

Die gebildete Geranylphtalestersäure kann man dem Alkoholgemisch durch Alkalilauge entziehen und daraus durch Verseifen Geraniol gewinnen.

Aehnlich wie Phtalsäureanhydrid verhält sich gegen Linalool, bezw. Gemenge von Linalool und Geraniol auch Camphersäureanhydrid.

[1]) Ann. d. Chem. 189, 73. [2]) Diese Berichte 29, 921.

Wenn bei kurzem Erhitzen von Terpenalkoholen mit Phtalsäureanhydrid, bezw. Camphersäureanhydrid bei Temperaturen unter 140° beträchtliche Mengen von Geranylestersäuren entstehen, darf man mit einiger Sicherheit schliessen, dass die betreffenden Terpenalkohole fertig gebildetes Geraniol enthalten. Das ist aber nicht mehr der Fall, wenn die Geranylestersäuren durch längere Einwirkung bei höheren Temperaturen bereitet wurden, da ihre Bildung in diesem Falle von Linaloolumlagerungen herrühren kann.

Die *l*-Configuration des Linalools wird leicht invertirt. Linksdrehende Linaloolpräparate, welche ca. 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 5-procentiger alkoholischer Schwefelsäure in Berührung geblieben waren, hatten den grössten Theil ihrer *l*-Rotation eingebüsst.

Auch alkalische Agentien und namentlich wässrig alkoholische Alkalilauge wirken bei höherer Temperatur invertirend auf optisch active Linaloole ein, was sich wiederum durch Abnahme der Linksdrehung, bezw. Umschlagen derselben in schwache Rechtsdrehung zu erkennen giebt.

Dagegen kann man die Linaloole durch Erhitzen mit Natrium im luftverdünnten Raume in Natriumlinaloolate umwandeln und aus diesen durch Wasser, bezw. verdünnte Säuren wieder in Freiheit setzen, ohne dass ihr optisches Drehvermögen dadurch verändert wird. Allerdings wird dabei ein Theil des dem Versuch unterworfenen Linalools, $C_{10}H_{18}O$, zu dem Kohlenwasserstoff Linaloolen[1]), $C_{10}H_{18}$, reducirt, weshalb die Ausbeuten an Natriumlinaloolaten niemals quantitativ ausfallen.

In den ätherischen Oelen finden sich neben freiem Linalool in der Regel Fettsäureester desselben vor. Die letzteren muss man mit alkoholischer Kalilauge möglichst bei Zimmertemperatur verseifen, wenn man optische Invertirungen der vorhandenen Linaloole vermeiden will.

Die Natriumverbindungen der beiden Terpenalkohole Citronellol und Geraniol lassen sich am besten gewinnen, indem man Natrium in Drahtform auf die Lösung der beiden Alkohole in trocknem Aether wirken lässt.

Natriumlinaloolat ist viel einfacher zu bereiten, indem man zu dem in einer Retorte befindlichen Linalool Natrium in Stücken bringt, evacuirt und erhitzt, solange Natrium noch glatt aufgelöst wird. Wenn die Einwirkung nahezu aufgehört hat, lässt man erkalten, bis das überschüssige Natrium soeben erstarrt ist, und filtrirt davon durch ein enges Drahtnetz die noch warme Auflösung von

[1]) Fr. W. Semmler, diese Berichte 27, 2520.

Natriumlinaloolat in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen ab.

Wenn mit dem gebildeten Natriumlinaloolat eine quantitative Umsetzung ausgeführt werden soll, so hat man zum Versuch eine abgewogene Menge Natrium anzuwenden und das nicht angegriffene, mit etwas Aether abgespülte Natrium zurückzuwägen.

Aus der Auflösung des Natriumlinaloolats in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen kann man die beiden Lösungsmittel in vacuo nahezu vollständig abdestilliren. Auf Zusatz von wasserfreiem Aether zu dem Rückstande erhält man das Natriumlinaloolat als feste, weisse, körnige Masse, welche sich an der Luft längere Zeit unverändert hält und von Wasser allmählich zu Linalool und Natriumhydrat zerlegt wird.

Das feste Natriumlinaloolat eignet sich vortrefflich zu quantitativen Wechselzersetzungen, welche zweckmässig in Anwesenheit von wasserfreiem Aether vorgenommen werden.

Unter diesen Umständen lässt sich z. B. aus Essigsäureanhydrid und Natriumlinaloolat reines Linaloylacetat erhalten, ohne dass bei seiner Darstellung irgend eine Invertirung der zum Versuch angewandten Linaloolconfiguration stattfinden kann.

Die oben erwähnte Auflösung von Linaloolnatrium in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen kann man zweckmässig zur Reindarstellung von Linalool aus dem als Ausgangsmaterial verwandten rohen Linalool benutzen, wiederum ohne dass dabei eine Invertirung des optisch activen Linalools eintreten kann. Zu dem Ende vertheilt man die betreffende Auflösung von Linaloolnatrium in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen in viel Aether und fügt allmählich eine dem verbrauchten Natrium äquivalente Menge fein gepulverten Phtalsäureanhydrids hinzu. Dabei erstarrt die ätherische Lösung zum grösseren Theil zu einem Krystallkuchen von linaloylphtalestersaurem Natrium. Die Umsetzung ist nach etwa zwei Tagen zu Ende gekommen. Man fügt sodann mit aller Vorsicht, namentlich wenn sich in der ätherischen Flüssigkeit noch Stückchen unangegriffenen Natriums befinden können, Wasser und ein wenig Alkalihydrat hinzu, welche das linaloylphtalestersaure Natrium lösen und überschüssiges Linalool und gebildetes Linaloolen im Aether zurücklassen. Durch Ausschütteln der alkalisch reagirenden wässrigen Lösung mit Aether ist das linaloylphtalestersaure Natrium von jeder Spur anhaftender Verunreinigungen zu befreien. Dabei ist nur zu beachten, dass das phtalestersaure Salz in Aether und Chloroform, ja selbst in Essigester nicht unlöslich ist, und dass aus der wässrigen Lösung namhafte Mengen des Salzes in die soeben genannten Lösungsmittel übergehen, wenn man die alkalische Flüssigkeit oft damit behandelt.

Fügt man Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des linaloylphtalestersauren Natriums und schüttelt mit Aether, so nimmt dieser die freie Linaloylphtalestersäure auf, welche beim Verdunsten des Aethers als Oel zurückbleibt und auf Zusatz von Natronlauge alsbald zu krystallinischem linaloylphtalestersaurem Natrium erstarrt.

Aus wässrig-alkalischer Lösung ist das linaloylphtalestersaure Natrium durch überschüssige Natronlauge in Form einer Oelschicht auszusalzen. Versetzt man diese mit starker alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich Phtalsäure in Form ihrer krystallisirten Alkalimetallsalze ab, und aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung ist durch Ausschütteln mit Aether das durch Verseifen regenerirte Linalool zu gewinnen. Wenn man die ätherische Lösung des Linalools in geeigneter Weise von Alkohol befreit und danach trocknet, so gewinnt man beim Abdestilliren des Aethers ein Linalool, welches in keiner Weise invertirt sein kann. Wenn man dagegen das verseifte Linalool aus der mit Wasser verdünnten, alkoholisch-alkalischen Lösung alsbald im Dampfstrom abdestillirt, so erhält man ein theilweise invertirtes Linalool, dessen Rotation nicht mehr dem Drehvermögen des zum Versuch angewandten natürlichen Linalools entspricht.

Im Vorstehenden habe ich dargelegt, dass der tertiäre Alkohol Linalool, welcher das in ätherischen Oelen am häufigsten vorkommende Glied der Citralreihe darstellt, ohne Schwierigkeit aus dem synthetisch zugänglichen primären Alkohol Geraniol künstlich erhalten und auch in diesen zurückverwandelt werden kann, und dass wir über sichere Methoden verfügen, um die natürlich vorkommenden Configurationen bezw. Configurationsgemische des optisch activen tertiären Alkohols Linalool als solche abzuscheiden und zu charakterisiren.

Ich bin Hrn. Dr. K. Stephan, welcher während der Jahre 1894 und 1895 in meinem Laboratorium und später in den Werkstätten der Firma Schimmel & Co. in Leipzig eine grosse Anzahl methodischer Versuche zur Kennzeichnung des Linalools, bezw. der natürlich vorkommenden Linaloolconfigurationen angestellt hat, für seine Mitwirkung auf diesem Gebiete zu bestem Danke verpflichtet.

Pseudojonon

(Dimethyl-2.6-undectrien-2.6.8-on-10),

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH:CH.CO.CH_3 \end{array}$$

Die Darstellung des Pseudojonons durch alkalische Condensation von Citral und Aceton ist bekannt[1]).

[1]) Siehe D. R. P. 73089 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Veilchenaroma, diese Berichte 26, 2692.

Die Bedingungen, unter denen sich die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton vollzieht, sind, wie ich in den einleitenden Bemerkungen zu dieser Mittheilung dargethan habe, schon vor Darstellung des Pseudojonons bekannt gewesen.

Die oben angeführte Constitutionsformel des Pseudojonons ergiebt sich aus seiner Darstellungsweise und wird durch den später erläuterten methodischen Abbau dieses Ketons weiter als zutreffend nachgewiesen.

Pseudojonon, ein drei doppelte Bindungen im Molekül enthaltendes, ungesättigtes, aliphatisches Keton, gehört zu den complicirtest zusammengesetzten, ungesättigten, aliphatischen Verbindungen, welche gut erforscht sind. Schon organische Körper, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, sind bekanntlich zu Verharzungen und Polymerisationen geneigt. Es ist also nicht überraschend, dass das Pseudojonon diese Erscheinungen im verstärkten Grade zeigt. Bei alledem bietet die Reinigung des Pseudojonons nicht unüberwindliche Schwierigkeiten dar.

Pseudojonon ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und lässt sich daher durch Behandeln mit einem gelinden Dampfstrom von beigemengtem Aceton und unverändertem Citral befreien. Bei Anwendung eines starken Stromes, namentlich gespannten Dampfes, geht auch Pseudojonon in das Destillat über.

Pseudojonon wird von Säuren bezw. sauren Agentien allmählich in das cyclische ungesättigte Keton, Jonon, umgewandelt, von denselben Verbindungen aber mehr oder weniger vollständig verharzt, wenn eine zu stürmische Einwirkung stattfindet.

Von alkalischen Agentien wird Pseudojonon noch leichter, als von sauren Agentien verändert. Es bilden sich dabei zunächst polymere Producte, welche den Siedepunkt des Pseudojonons verzögern, bezw. erhöhen und sein Volumgewicht steigern, und schliesslich tritt eine völlige Verharzung bezw. Zerstörung des Pseudojonons ein.

Da Pseudojonon unter der Einwirkung alkalischer Agentien aus Citral und Aceton entsteht, sind dem rohen Pseudojonon stets gewisse Antheile polymerer Verbindungen beigemengt, von welchen es durch eine methodische fractionirte Destillation unschwer zu trennen ist; dabei sind die bekannten, bei der Reinigung des aus Citral bereiteten Geraniols in dieser Mittheilung als erforderlich betonten Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Das diese Berichte 26, 2692 beschriebene Pseudojonon ist ausschliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt worden.

Um die daselbst angegebenen physikalischen Eigenschaften des Pseudojonons zu controlliren, sind neuerdings auch Methoden zur Isolirung dieser Verbindung auf chemischem Wege ausgearbeitet worden.

In der soeben citirten Mittheilung ist angegeben, dass Pseudojonon sich, wie die Mehrzahl der höher molekularen Ketone, nicht mehr mit Natriumbisulfit verbindet. Diese Angabe ist zutreffend, solange man wässrige Natriumbisulfitlösung und Pseudojonon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken lässt.

Wenn man dagegen Pseudojonon mit der anderthalbfachen oder doppelten Gewichtsmenge concentrirter käuflicher Natriumbisulfitlösung, welche man mit der halben bis gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt hat, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so wird im Verlauf von mehreren Stunden eine klare wässrige Lösung der Doppelverbindung von Natriumbisulfit mit Pseudojonon erhalten, welche man durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether von allen anhaftenden, nicht ketonartigen Verunreinigungen befreien kann. Methylheptenon und Citral, welche dem rohen Pseudojonon noch beigemengt waren, werden unter den angegebenen Versuchsbedingungen in Sulfonsäurederivate umgewandelt, aus welchen die zuerst genannten beiden Verbindungen durch alkalische Agentien nicht alsbald zu regeneriren sind. Die wässrige Lösung von Natriumbisulfit enthält freie schweflige Säure; die Vermuthung liegt daher nahe, dass diese wie andere freie Säuren Antheile des Pseudojonons zu Jonon invertiren werde. Die nach dieser Richtung angestellten Versuche haben indessen ergeben, dass die schweflige Säure eine zu schwache Säure ist, um während der relativ nur kurzen, zur Auflösung von Pseudojonon in wässriger Bisulfitlösung erforderlichen Zeit die Umwandlung von irgendwie in Betracht kommenden Mengen von Pseudojonon in Jonon zu bewirken.

Wenn man die auf die angegebene Weise gereinigte, klare, wässrige Lösung der Doppelverbindung von Pseudojonon mit Natriumbisulfit durch eingeworfene Eisstücke sorgfältig kühlt und sodann mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, so scheidet sich daraus reines Pseudojonon in Form eines hellgelben Oeles ab.

Wenn man dagegen in der obigen Lösung die Doppelverbindung des Pseudojonons mit Natriumbisulfit durch Schwefelsäure zersetzt, so wird immer ein Theil des Pseudojonons in Jonon umgewandelt. Das mittels des Natriumbisulfitverfahrens gereinigte Pseudojonon zeigte bei verschiedenen Darstellungen die folgenden physikalischen Eigenschaften:

	Siedepunkt	Volumgewicht bei 20°	Brechungsindex $[n]_D$
	unter 10.5 mm Druck		
Probe I	141—142.5°	0.8980	1.53155
	unter 11.5 mm Druck		
Probe II	141—143°	0.8980	1.52868
	unter 12 mm Druck		
Probe III	143—145°	0.8984	1.53346

Wie Paul Krüger und ich[1]) in der Arbeit über Iron gezeigt haben, lassen sich die schwer flüchtigen und durch Säuren wieder zerlegbaren Condensationsproducte der Ketone mit substituirten Ammoniaken verwerthen, um die Ketone von flüchtigen Verunreinigungen zu befreien.

Zur Isolirung des Pseudojonons eignen sich das Oxim und Phenylhydrazon dieses Ketons nicht, weil das erstere immer noch zu flüchtig ist und beide bei der Zersetzung mit Säuren neben erheblichen Mengen basischer Umwandlungsproducte gleichzeitig Pseudojonon und Jonon liefern[2]). Dagegen leistet, wie ich bereits bei Erörterung der Methoden zur scharfen Kennzeichnung des Citrals dargethan habe, das Semicarbazon bei der Isolirung des Pseudojonons vortreffliche Dienste.

Wenn es sich nur um die Abtrennung des Pseudojonons von flüchtigen, nicht ketonartigen Beimengungen handelt, kann man sich damit begnügen, das Semicarbazon des Pseudojonons in öliger Form darzustellen, indem man eine alkoholische Lösung dieses Ketons mit etwas mehr, als der äquivalenten Menge einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in überschüssigem Natriumacetat versetzt, nach zwölfstündigem Stehen das gebildete Semicarbazon durch Wasser fällt und das isolirte Semicarbazon mittels eines Dampfstromes von flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Das Semicarbazon des Pseudojonons,

$$\begin{array}{ccccc} CH_3 . C : CH . CH_2 . CH_2 . C : CH . CH : CH . C . CH_3 \\ \quad\quad CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad N . NH . CO . NH_2, \end{array}$$

lässt sich aber auch in krystallisirter Form gewinnen, wenn man zu dem Versuch ein einigermaassen ausgesiedetes Pseudojonon anwendet und nur soviel Alkohol hinzufügt, als nothwendig ist, um das Pseudojonon soeben in Lösung zu erhalten. Ausreichende Reinheit des Pseudojonons vorausgesetzt, beginnt die Krystallisation des Semicarbazons schon nach wenigen Stunden. Nach eintägigem Stehen beträgt die Ausbeute ca. 20 pCt. vom Gewicht des verarbeiteten Pseudojonons. Das krystallisirte Semicarbazon schmilzt unregelmässig zwischen 110—142°. Je nach dem Lösungsmittel, dessen man sich zum Umkrystallisiren bedient, erhält man Krystalle von verschiedenen Formen und abweichenden Schmelzpunkten, die beim Umkrystallisiren aus ein und demselben Lösungsmittel nur langsam steigen. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhält man schliesslich eine bei 142° constant schmelzende Krystallfraction.

Sowohl die höher als auch die niedriger schmelzenden Modificationen des Pseudojononsemicarbazons zeigen die nämliche procentische Zusammensetzung, wie die folgenden Zahlen ersehen lassen:

[1]) loc. cit. [2]) Siehe auch das D. R. P. 73089.

Ber. f. $C_{14}H_{25}N_3O$.	Proc.: C 67.47,	H 9.24,	N 16.66.
Aus Alkohol, Benzol und Ligroin umkrystall. Modification vom Schmp. 142°	» 66.87,	» 9.49,	
	» 67.55,	» 9.62,	» 17.18.
Aus Alkohol umkrystall. Modification vom Schmp 116°	» 67.55,	» 9.74.	

Das Semicarbazon des Pseudojonons lässt sich mit grösster Leichtigkeit spalten, indem man seine alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen Semicarbazidsulfat abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und das in Freiheit gesetzte Pseudojonon in Aether aufnimmt.

Sowohl aus dem öligen Semicarbazon des Pseudojonons, als auch aus seinen höher oder niedriger schmelzenden Modificationen wird bei dieser Spaltung ein und dasselbe Pseudojonon gewonnen, welches, in das Semicarbazon zurückverwandelt, immer wieder ein unregelmässig schmelzendes Product liefert, gleichgültig ob das zum Versuch benutzte Pseudojonon einer höher oder niedriger schmelzenden Modification des Semicarbazons entstammte.

Pseudojonon verhält sich gegen Semicarbazid mithin genau ebenso wie Citral. In dem einen wie dem andern Falle wird ein Gemenge isomerer Semicarbazone erhalten, deren Isomerie, wie ich nachgewiesen habe, nicht auf der Anwendung eines Gemenges isomerer Ausgangsmaterialien beruht, sondern andere Ursachen hat.

Ich stelle hierunter die physikalischen Eigenschaften zusammen, welche an den auf verschiedenen Wegen gereinigten Pseudojononpräparaten beobachtet worden sind:

	Siedepunkt unter 12 mm Druck	Volumgewicht bei 20°	Brechungsindex n_D
1. Pseudojonon, nur durch methodische fractionirte Destillation gereinigt[1])	143—145°	0.9044	1.5275
2. Pseudojonon, durch das Natriumbisulfitverfahren gereinigt	unter 10.5 mm Druck a) 141—142.5°	0.8980	1.53155
	unter 11.5 mm Druck b) 141—143°	0.8980	1.52868
	unter 12 mm Druck c) 143—145°	0.8984	1.53346
3. Pseudojonon, durch das Semicarbazidverfahren gereinigt	aus einem Semicarbazon vom Schmp. 123° unter 13 mm Druck a) 147—150°	0.9025	1.5318
	aus Semicarbazon vom Schmp. 137° unter 12 mm Druck b) 146—148°	0.898	1.5274

[1]) Siehe diese Berichte 26, 2692.

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass Pseudojonon ein wohl charakterisirtes chemisches Individuum und als solches bereits vor fünf Jahren mit ausreichender Schärfe gekennzeichnet worden ist.

Wenn man erwägt, dass Pseudojonon ein complex zusammengesetztes, ungesättigtes, aliphatisches Keton und daher zur Polymerisation ungemein geneigt ist, und wenn man ferner in Betracht zieht, dass schon geringe Beimengungen von Polymeren die Siedepunkte und Volumgewichte der ungesättigten organischen Verbindungen zu beeinflussen im Stande sind, so gelangt man zu der Einsicht, dass den geringen Abweichungen zwischen den einzelnen correspondirenden Zahlenwerthen der vorstehenden Tabelle keinerlei Bedeutung zukommt.

Analytische Controlle der obigen Pseudojononformel.

Fr. W. Semmler und ich[1]) haben nachgewiesen, dass die chemische Constitution des natürlichen Methylheptenons sowie der aliphatischen Terpenalkohole, Terpenaldehyde etc. sich in bequemer Weise ermitteln lässt, indem man durch Oxydation mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung an je eine doppelte Bindung dieser Substanzen zwei Hydroxyle anlagert und die so entstandenen, mehrfach hydroxylirten, gesättigten, aliphatischen Verbindungen mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt. Das natürliche Methylheptenon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, zerfällt unter diesen Bedingungen ziemlich glatt in Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, und Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, während Geraniol,

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH_2.OH,$$

bezw. sein Aldehyd Citral ausser Aceton und Lävulinsäure noch Oxalsäure, bezw. bei weiter fortgeschrittener Oxydation Kohlensäure liefern.

Pseudojonon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH:CH.CO.CH_3$,

gehört wie das Geraniol und Citral der Citralreihe an und muss, ebenso wie Methylheptenon oder Geraniol abgebaut, als Producte Aceton, Lävulinsäure, Oxalsäure und Essigsäure liefern. Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung im vollen Umfange bestätigt.

Wenn man Pseudojonon mit einer durch Eis gut gekühlten, ca. zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung schüttelt, welche für je 1 Mol. zu oxydirenden Pseudojonons etwas mehr als drei zur Oxydation verfügbare Sauerstoffatome enthält, so geht es allmählich in Lösung. Wenn man die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit mit einer ausreichenden Menge von Chromsäure und

[1]) Diese Berichte 28, 2126.

Schwefelsäure weiter oxydirt und destillirt, so geht Essigsäure über und auf die diese Berichte 28, 2129 angegebene Weise ist im Destillat ausserdem Aceton und im Rückstand Lävulinsäure nachzuweisen.

Die obige Formel des Pseudojonons wird durch diesen Abbau noch weiter begründet; auch erhellt daraus von Neuem, dass Pseudojonon ein durchaus normales Condensationsproduct aus Citral und Aceton ist.

Nachweis des Pseudojonons. Derselbe lässt sich mit aller Sicherheit führen, indem man das Pseudojonon aus dem Rohproduct nach einer der drei im Vorstehenden erörterten Methoden im reinen Zustande darstellt. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass ein mit der Handhabung solcher Verfahren einigermaassen bewanderter Experimentator sie ausführt. Da Pseudojonon ein technisches Product ist, erörtere ich auch die Frage, ob dasselbe auf anderen Wegen nicht noch einfacher und bequemer nachgewiesen werden kann.

Das bereits besprochene Semicarbazon des Pseudojonons ist im krystallisirten Zustande nur zu erhalten, wenn man bei seiner Darstellung von gut ausgesiedetem Pseudojonon ausgeht, und eignet sich ausserdem seines inconstanten Schmelzpunktes wegen nicht zum schnellen Nachweis dieser Verbindung.

Pseudojonon-p-bromphenylhydrazon. Wenn man die Auflösung von Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa zehnprocentigen Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt, so scheiden sich selbst nach langem Stehen keine Krystalle ab. Fällt man die Lösung mit Wasser, so wird ein Oel erhalten, welches in einer Kältemischung erstarrt. Befreit man die Krystalle durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte von dem anhaftenden Oele, so zeigen sie nach dem Umkrystallisiren aus wenig Ligroïn den Schmelzpunkt 102—104°. Die Verbindung ist ausserordentlich zersetzlich und hält sich an der Luft nur kurze Zeit unverändert. Sie hat aus diesem Grunde nicht zur Analyse gebracht werden können.

Ganz anders verhält sich in dieser Beziehung das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons[1]). Dasselbe krystallisirt nach kurzer Zeit in äusserst charakteristischen Krystallformen aus, wenn man eine Auflösung von Jonon in Eisessig, oder auch eines Gemisches von Jonon und Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa zehnprocentigen Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt. Nun ist Pseudojonon durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ameisensäure u. s. f. mit grösster Leichtigkeit in einer für Anstellung der *p*-Bromphenylhydrazinprobe ausreichenden Menge in Jonon zu verwandeln. Für den qualitativen Nachweis des gebildeten Jonons ist es gleichgültig, ob dabei eine er-

[1]) F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 1754.

hebliche Menge von Pseudojonon verharzt wird oder nicht. Daraus ergiebt sich ein sehr einfaches Verfahren zum Nachweis auch des Pseudojonons.

a) Nachweis des Pseudojonons durch Invertirung mit verdünnten Säuren. Nachweis des gebildeten Jonons mittels der *p*-Bromphenylhydrazinprobe.

Man kocht das auf Pseudojonon zu prüfende Oel mit verdünnter 10—15-procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure oder einer wässrigen Auflösung von Oxalsäure oder starker Ameisensäure einige Zeit am Rückflusskühler. Gewöhnlich ist eine für den Nachweis ausreichende Invertirung des Pseudojonons bereits nach 1—2 Stunden eingetreten. Man nimmt das Oel alsdann in Aether auf und destillirt es im luftverdünnten Raume. Dabei wird man der vorhandenen polymerisirten Verbindungen wegen in der Regel nicht den richtigen Siedepunkt des Jonons, sondern einen höheren Siedepunkt beobachten. Auch kann es sich bei Anwendung etwas concentrirterer Säuren, welche rascher invertirend wirken, ereignen, dass das dadurch veränderte rohe Pseudojonon der darin vorhandenen Polymerisationsproducte wegen überhaupt nicht mehr direct zu destilliren ist. Andererseits kann bei Anwendung zu verdünnter Säuren und bei zu kurzem Erhitzen die Invertirung des Pseudojonons nicht genügend weit fortgeschritten sein, um einen glatten Nachweis des gebildeten Jonons zu gestatten. In diesem Falle kann man sich, wie folgt, helfen:

Pseudojonon wird durch Alkalihydrat weit rascher zerstört, als Jonon. Wenn man daher ein an Pseudojonon noch allzureiches Oel kurze Zeit mit Alkalihydrat erwärmt, so wird darin der grössere Theil des vorhandenen Pseudojonons zerstört, und in dem unverändert gebliebenen Oel das Jonon angereichert. Allerdings können die gebildeten Polymerisationsproducte die directe Destillation des mit Alkalihydrat behandelten Oeles unmöglich machen.

Wenn man in dem einen oder anderen Falle auf diese Schwierigkeit stösst, so wird das betreffende Oel in einem starken Dampfstrom destillirt; man erhält dabei immer ein für Anstellung der Bromphenylhydrazinprobe geeignetes Destillat.

Das in vacuo direct oder in einem starken Dampfstrome überdestillirte Oel wird zu dem Ende in Eisessig gelöst und mit einer ca. zehnprocentigen Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin versetzt. War in dem der invertirenden Einwirkung der Säuren ausgesetzten Oel Pseudojonon vorhanden, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen sechsseitigen Blättchen des Jonon-*p*-bromphenylhydrazons aus, welche auf einem porösen Thonscherben getrocknet, in der Regel direct um 139° und nach ausreichendem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 142—143° schmelzen.

b) Nachweis des Pseudojonons durch Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure und Nachweis der dabei in vorwiegender Menge gebildeten, als β-Jonon (Isojonon) bezeichneten Spielart des Jonons mittels der Semicarbazidprobe.

Noch rascher lässt sich das Pseudojonon als solches charakterisiren, indem man es mit concentrirter Schwefelsäure invertirt. Eine neuere Untersuchung[1]) hat ergeben, dass bei der durch Säuren bewirkten Invertirung des Jonons immer zwei Spielarten desselben, α- und β-Jonon, welche beide nach Veilchen riechen, neben einander entstehen. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Invertirungsmittel wird in vorwiegender Menge die als β-Jonon (Isojonon) bezeichnete Spielart des Jonons gebildet und diese ist durch Umwandlung in ihr bei 148° schmelzendes Semicarbazon leicht zu kennzeichnen.

Die Ausführung dieser Probe gestaltet sich, wie folgt:

In 3—4 Theile gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure lässt man langsam, Tropfen für Tropfen, unter stetem Umrühren 1 Theil des auf Pseudojonon zu prüfenden Oeles fliessen und die Temperatur des Reactionsgemisches schliesslich auf 30° steigen. Man giesst auf Eis aus und nimmt das Product der Invertirung in Aether auf. Dasselbe lässt sich der darin vorhandenen Harze und Polymerisationsproducte wegen nicht mehr direct in vacuo sieden. Man treibt daher das in dem Aetherrückstande vorhandene, an β-Jonon reiche Jonon in einem starken Dampfstrome über, löst es in Alkohol und fügt eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wässrige Lösung von etwas mehr, als der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat hinzu. Ist in dem der Prüfung unterworfenen Oel Pseudojonon vorhanden, so krystallisirt nach einigen Stunden das Semicarbazon des β-Jonons (Isojonons) aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem anhaftenden Semicarbazon des α-Jonons befreit und in charakteristischen, bei 148° schmelzenden Prismen erhalten wird.

c) Nachweis des Pseudojonons durch Umwandlung desselben mittels Jodwasserstoffsäure in den Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$[2]), durch Aboxydation des letzteren zu Joniregentricarbonsäure[3]), und Ueberführung dieser durch Erhitzen in die bei 214° schmelzende Anhydrojoniregentricarbonsäure (Anhydrid der Joniregentricarbonsäure).

Pseudojonon wird durch Säuren in Jonon übergeführt. Wendet man zu dem Ende Jodwasserstoffsäure an, so bewirkt dieselbe als-

[1]) Siehe die folgende Mittheilung: Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon.

[2]) Diese Berichte 26, 2693. [3]) Diese Berichte 26, 2685.

bald die Umwandlung des gebildeten Jonons in den Kohlenwasserstoff Jonen, welcher nach einmaliger Rectification über Natrium durch Chamäleonlösung zu der Joniregentricarbonsäure aboxydirt werden kann.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich wie folgt:

30 Theile des auf Pseudojonon zu prüfenden Oeles werden mit 150 Theilen Jodwasserstoffsäure von 1.7 Volumgewicht, 120 Theilen Wasser und 2—3 Theilen amorphen Phosphors 4—5 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man bläst das Reactionsproduct im Dampfstrom ab und siedet das durch Aetherextraction isolirte Jonen über Natrium im luftverdünnten Raume über. Man vertheilt das Oel in Wasser, fügt Chamäleonlösung hinzu und schüttelt, solange dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch entfärbt wird. Sodann erhitzt man unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Kaliumpermanganat zum Sieden, bis eine Zersetzung dieses Salzes nicht mehr eintritt. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Manganschlamm ab, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen, säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt die gebildete Joniregentricarbonsäure mit Aether aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Die reine Joniregentricarbonsäure geht um 150° unter Wasserverlust in die Anhydrojoniregentricarbonsäure über, welche bei 214° schmilzt.

Wie man aus der vorstehenden Darlegung ersieht, ist Pseudojonon unschwer nachzuweisen, indem man dasselbe 1. durch verdünnte Säuren zu dem gewöhnlichen Jonon invertirt, 2. durch concentrirte Schwefelsäure in ein an β-Jonon reiches Jonon umwandelt und 3. in den Kohlenwasserstoff Jonen überführt, welcher sich ohne Schwierigkeit zu Joniregentricarbonsäure aboxydiren lässt.

Jonon.

1. *Eigenschaften und Nachweis.*

Ehe ich den im Verlauf der letzten Jahre häufig ausgeführten directen Abbau des Jonons in seinen Einzelheiten schildere, will ich die in der Fachliteratur bereits verzeichneten Angaben über das Jonon durch einige weitere Angaben ergänzen. Es ist bekannt, dass Jonon aus Pseudojonon ganz allgemein unter der Einwirkung ausreichend starker Säuren entsteht[1]). Ebenso bekannt ist, dass man das so gebildete Jonon sowohl durch eine methodische fractionirte Destillation als auch durch Darstellung von Condensationsproducten mit substituirten Ammoniaken, welche sich durch Säuren wieder spalten lassen, reinigen kann[2]).

Wenn man Pseudojonon mit verdünnten Säuren kürzere Zeit behandelt, so erhält man ein von lästigen Polymeren und Harzen

[1]) Siehe das D. R. P. 73089 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2693.

[2]) Siehe die vorstehenden Citate.

freieres, aber an Jonon ärmeres Product, als wenn man verdünnte Säuren lange Zeit auf Pseudojonon einwirken lässt. Die bei längerer Einwirkung von Säuren auf Pseudojonon sich neben Jonon in grösserer Menge bildenden unerquicklichen Polymeren des Pseudojonons erschweren durch Siedepunktsverzögerungen u. s. f. das Aussieden reinen Jonons nicht unerheblich; ich ziehe es daher vor, jononärmere und von den erwähnten Polymeren freiere Gemische von Pseudojonon und Jonon einer methodischen fractionirten Destillation zu unterwerfen, constatire aber ausdrücklich, dass man in dem einen wie dem anderen Falle zu dem nämlichen Jonon gelangt.

Für die chemische Reinigung des Jonons, welche auf der Darstellung von durch Säuren wieder zerlegbaren Condensationsproducten des Jonons mit substituirten Ammoniaken beruht[1]), sind früher zumal das Oxim und Phenylhydrazon des Jonons verwendet worden.

Das in bekannter Weise hergestellte Oxim des Jonons wird zunächst immer als Oel erhalten.

Das Phenylhydrazon des Jonons wird durch gelindes Digeriren äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Jonon[2]) bereitet und bildet ebenfalls ein Oel.

Die eine wie die andere Verbindung lässt sich in genau gleicher Weise, wie es für die Isolirung des Ironphenylhydrazons beschrieben ist[3]), durch Destillation im Dampfstrom von flüchtigen Beimengungen befreien. Die nicht flüchtigen Verunreinigungen des rohen Jonons spielen bei der chemischen Reinigung des Jonons keine Rolle, da sie bei der späteren Destillation des Jonons abgetrennt werden. Es ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Destillation des Jonons in einem starken Dampfstrom vorgenommen werden muss, wenn allzuviel harzige Verunreinigungen zugegen sind.

Das Oxim des Jonons geht im Dampfstrom zwar schwieriger als das Jonon über, ist aber mit Wasserdämpfen noch reichlich flüchtig. Verluste sind daher nicht zu vermeiden, wenn man Jonon auf die angegebene Weise durch Umwandlung in sein Oxim reinigt.

Besser als das Oxim und Phenylhydrazon des Jonons lässt sich sein durch Säuren leichter und glatter spaltbares Semicarbazon, welches, aus rohem Jonon bereitet, ebenfalls ein Oel bildet, zur Reinigung dieses Ketons verwenden.

Für die Reindarstellung des Jonons mit Hülfe seines Oxims, Phenylhydrazons oder Semicarbazons ist es gleichgültig, ob das zu reinigende Jonon noch Pseudojonon enthält, da Oxim, Phenylhydrazon oder Semicarbazon des Pseudojonons, wenn man darauf einen

---

[1]) Siehe das D. R. P. 73089.

[2]) Siehe die Darstellung von Ironphenylhydrazon, diese Berichte 26, 2679.

[3]) Diese Berichte 26, 2679 und D. R. P. 72840.

Ueberschuss von Säure genügend lange einwirken lässt, unter Bildung von Jonon und nicht von Pseudojonon zerlegt werden[1]).

Das Oxim des Jonons wird in bekannter Weise gespalten; die Zerlegung des Phenylhydrazons und Semicarbazons des Jonons führt man zweckmässig durch Säuren in verdünnt alkoholischer Lösung aus.

Die soeben erörterten chemischen Reinigungsmethoden des Jonons sind bereits durch die mehrfach angezogenen Iron- und Jonon-Patente, sowie durch die erste Veröffentlichung über das Veilchenaroma[2]) bekannt geworden; im Princip gilt dies auch von der damals noch nicht angewandten Reinigungsmethode mittels Semicarbazid.

Ich kann diesen bekannten Verfahren zur chemischen Reinigung des Jonons heute ein neues hinzufügen.

Genau ebenso wie Pseudojonon lässt sich auch Jonon durch Erwärmen mit wässriger Natriumbisulfitlösung in eine in Wasser lösliche Doppelverbindung überführen, welche durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether bezw. einem anderen Lösungsmittel von allen nicht ketonartigen Verunreinigungen befreit werden kann.

Zu dem Ende erhitzt man Rohjonon mit der doppelten Gewichtsmenge käuflicher Natriumbisulfitlösung, welche man mit dem Viertel bis der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt hat, sechs bis acht Stunden am Rückflusskühler und reinigt die erhaltene Lösung durch Ausschütteln mit Aether. Jonon kann aus der Doppelverbindung sowohl durch Alkalihydrat als auch durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Etwa vorhandenes Pseudojonon wird vor der Behandlung mit Natriumbisulfit durch Digeriren mit Alkalihydrat zerstört.

Ich stelle hierunter die physikalischen Eigenschaften zusammen, welche an den nach den verschiedenen Verfahren gereinigten Jononpräparaten beobachtet worden sind:

	Siedepunkt unter 10 mm Druck	Volumgewicht bei 20°	Refractionsindex n_D
Jonon, durch systematische fractionirte Destillation oder durch sein Oxim oder sein Phenylhydrazon gereinigt	126—128°	0.9351	1.507
Jonon, durch sein Semicarbazon gereinigt	128—129°	bei 22° 0.9340	1.507
Jonon, durch die Natriumbisulfitverbindung gereinigt	128—129°	bei 18° 0.939	1.5120

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, soweit überein, als man bei Anwendung verschiedenartiger Reinigungsverfahren auf ein leicht

[1]) Siehe das D. R. P. 73089.

[2]) F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2675.

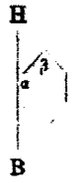
zersetzliches Keton, wie das Jonon, und bei Ausführung der Reinigung durch verschiedene Experimentatoren erwarten kann.

a. Der Nachweis des Jonons ist mit ausserordentlicher Schärfe durch die Bromphenylhydrazinprobe[1]) zu führen.

Wenn man zu der Auflösung von Jonon in Eisessig eine ca. 10-procentige Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin fügt, so scheidet sich nach kurzer Zeit das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons in äusserst charakteristischen Krystallgebilden aus, welche, auf einem porösen Thonscherben getrocknet, in der Regel direct bei 139° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 142—143° schmelzen.

Hr. Prof. Dr. Deecke in Greifswald hat die Güte gehabt, das Jonon-*p*-bromphenylhydrazon krystallographisch und optisch zu untersuchen und kennzeichnet dasselbe wie folgt:

»Farblose, lebhaft glänzende, dünne Blättchen von sechs- und acht-seitigen Umrissen, ein Prisma und zwei Pinakoïde. Die Blättchen mit sechsseitigem Umrisse ergaben bei der Winkelmessung die folgenden Werthe:



$\alpha = 129^0$
$\beta = 102^0$

»Bei der optischen Untersuchung der Krystalle unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle schwache Lichtbrechung. Die Doppelbrechung war lebhaft und die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols gerade. Aus der grossen Fläche der Blättchen tritt eine schiefe Axe aus. Das Krystallsystem liess sich bei der Dünne der Blättchen nicht bestimmen, doch deutet die schiefe Lage der Bisectrix auf das monokline System hin.«

Der qualitative Nachweis des Jonons mittels der *p*-Bromphenylhydrazinprobe wird, wie ich schon einmal betont habe, durch gleichzeitig anwesendes Pseudojonon in keiner Weise gestört, da das schwer krystallisirende *p*-Bromphenylhydrazon des Pseudojonons in Eisessig leicht löslich ist.

Dass das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons von dem entsprechenden Derivat des Irons leicht zu unterscheiden ist, haben P. Krüger und ich[2]) bereits dargethan.

b. Der Nachweis des Jonons lässt sich ferner führen, indem man dieses Keton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in den Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$[3]), überführt und diesen durch Oxy-

[1]) F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 1754.
[2]) loc. cit. [3]) Diese Berichte 26, 2693.

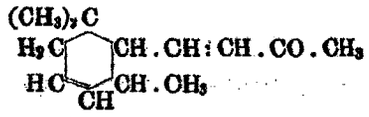
dation abbaut[1]), wobei als Endproduct die bei 214° schmelzende Anhydrojoniregentricarbonsäure entsteht. Wenn man sich bei diesem Nachweis auf die Darstellung des Zwischenproductes Jonen und des Endproductes Anhydrojoniregentricarbonsäure beschränken will, verfährt man zweckmässig genau ebenso, wie ich es für den auf die Umwandlung in Jonen und Anhydrojoniregentricarbonsäure beruhenden Nachweis des Pseudojonons im Einzelnen dargelegt habe. Will man auch die für das Jonon allerdings äusserst charakteristischen Zwischenproducte bei dem Abbau des Jonons fassen, so hat man die Vorschriften der zuletzt citirten Abhandlung zu befolgen.

c. Der Nachweis des Jonons ist schliesslich auch zu führen, indem man das Jonon in seine beiden Spielarten: α-Jonon und β-Jonon (Isojonon) zerlegt[2]). Dazu bedarf man allerdings eines sorgfältig gereinigten Jononpräparates. Die Abtrennung des β-Jonons aus dem Gemisch durch Auskrystallisirenlassen seines Semicarbazons gelingt nicht, wenn Verunreinigungen in irgend wie erheblicher Menge zugegen sind.

Aus den vorstehenden Darlegungen erhellt, dass der Nachweis des Jonons auf rein chemischem Wege mit unanfechtbarer Sicherheit zu führen ist und keinerlei besondere Schwierigkeiten mehr bietet.

2. *Controlle der aus dem Abbau des Jonens abgeleiteten Jononformel durch den directen Abbau des Jonons.*

In den einleitenden Bemerkungen zu dieser Abhandlung habe ich dargethan, dass aus dem Abbau des Jonens für das Jonon die Formel:



abzuleiten ist, und dass man zu dieser Formel in einfacher Weise auch gelangt, wenn man für das Citral von der Formel:

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$$

und dementsprechend für das Pseudojonon von der Formel:

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

[1]) Siehe diese Berichte 26, 2694 u. 2699.

[2]) Siehe die folgende Mittheilung: Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon.

ausgeht, indem man sich vorstellt, dass Pseudojonon durch partielle Hydrolyse in die Verbindung:

$$(CH_3)_2C\overset{OH}{\overline{H}}.CH_2.CH:CH.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H.CH:CH.COCH_3$$

übergeht und die letztere unter Wasserabspaltung Jonon liefert.

Nachdem zuerst von Fr. W. Semmler und mir[1]) nachgewiesen worden war, dass dem Citral nicht die oben angenommene Formel, sondern die Formel:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.COH$$

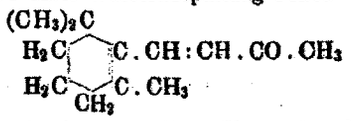
zukommt, und sich daraus unmittelbar ergab, dass dem Pseudojonon dementsprechend statt der obigen die Formel:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

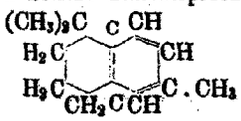
zuzuschreiben ist, haben Barbier und Bouveault[2]) die Hypothese von P. Krüger und mir, bei der Invertirung von Pseudojonon zu Jonon bilde sich durch partielle Hydrolyse ein Zwischenproduct, welches unter Wasserabspaltung Jonon liefere, auf die neue Pseudojononformel angewandt und auf Grund dieser Hypothese gefolgert, Pseudojonon gehe bei der Invertirung mit Säuren zunächst in ein Zwischenproduct von der Formel:

$$(CH_3)_2\overset{OH}{\overline{C}}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:C\overset{H}{\overline{H}}.CH:CH.CO.CH_3$$

über, dieses liefere unter Wasserabspaltung Jonon von der Formel:



und dem daraus durch abermalige Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoff Jonen komme dementsprechend die Formel:



zu.

Diese einfache Schlussfolgerung erscheint gleichwohl nicht berechtigt, wie sich aus dem chemischen Verhalten und dem Abbau des Jonens ergiebt.

Wäre Jonen nach der von Barbier und Bouveault angenommenen Formel zusammengesetzt, so läge darin ein Derivat eines tetra-

[1]) Diese Berichte 28, 2132. [2]) Bull. soc. chim. [1896] 15, 1007.

hydrirten Naphtalins mit einem fertig gebildeten Benzolkern vor. Eine solche Verbindung muss nach allen vorliegenden Erfahrungen sehr beständig gegen Oxydationsmittel, bezw. andere chemische Agentien sein. Das gerade Gegentheil ist aber der Fall; Jonen zeigt in ausgesprochenster Weise das chemische Verhalten der cyclischen Terpene und wird wie diese von chemischen Agentien, wie Brom oder Oxydationsmitteln, äusserst leicht angegriffen. Dieses Verhalten ist nur erklärlich, wenn die drei im Jonen vorhandenen doppelten Bindungen auf beide Ringsysteme dieses Kohlenwasserstoffes vertheilt sind.

Nun kann man, ausgehend von der jetzt sicher festgestellten und in dieser Mittheilung oft discutirten Pseudojononformel, ohne jede Schwierigkeit zu einer Formel für Jonon und dementsprechend für Jonen gelangen, welche der oben präcisirten Anforderung entspricht. Die von R. Schmidt und mir[1]) nachgewiesene Bildung von Terpinhydrat aus Linalool und Geraniol giebt Auskunft darüber, in welcher Weise unter der Einwirkung von Säuren die Hydrolyse der aliphatischen Terpenverbindungen stattfindet. Sie lässt besonders auch ersehen, dass bei diesem Process die Hydroxylgruppen der addirten Wassermoleküle sich an diejenigen Kohlenstoffatome der aliphatischen Terpene lagern, welche zwei Methylgruppen oder eine Methylgruppe tragen.

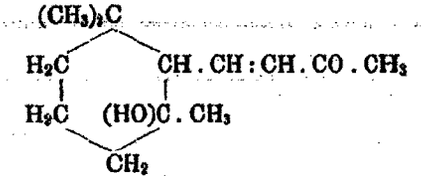
Wendet man die Erfahrungen, welche bei der Hydrolyse des Geraniols gemacht sind, auf das Pseudojonon an, so ersieht man, dass daraus unter der Einwirkung von Säuren in erster Linie ein Gebilde von der Formel:

$$(CH_3)_2C.\overline{OH.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).\overset{\overset{H}{|}}{CH}.CH:CH.CO.CH_3}.$$

entstehen muss.

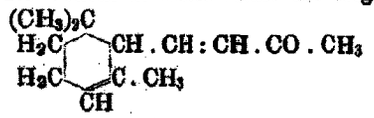
Ich ziehe dabei die etwaige Anlagerung von Wasser an den Pseudojononrest $CH:CH.CO.CH_3$ nicht in Betracht, weil dieser Rest sich unverändert in dem aus Pseudojonon entstandenen Jonon wiederfindet.

Die Ringschliessung des hydrolysirten Pseudojonons kann, wie aus der Atomgruppirung des Jonens hervorgeht, nur in der durch Striche bezeichneten Weise erfolgen, aber das dadurch gebildete Zwischenproduct:

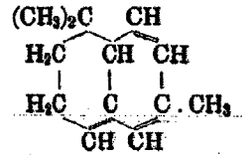


[1]) Diese Berichte 28, 2137.

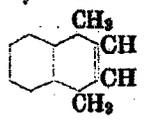
kann Wasser nach zwei verschiedenen Richtungen abspalten. Da die Eigenschaften des Jonens die Wasserabspaltung im Sinne der von Barbier und Bouveault vorgeschlagenen Formel ausschliessen, so muss als Formel des Jonons in erster Linie die folgende:



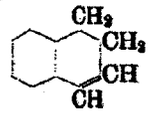
in Betracht gezogen werden. Dem Jonen käme demgemäss die Formel zu:



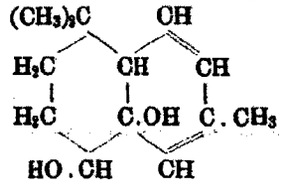
In den einleitenden Bemerkungen zu dieser Abhandlung habe ich erläutert, dass bei der Aboxydation das Iren sich wie ein Dihydroderivat eines symmetrisch dihydrirten Naphtalins von der Formel



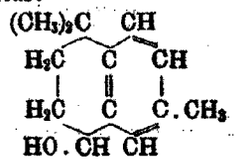
und das Jonen wie ein Dihydroderivat eines asymmetrisch dihydrirten Naphtalins von der Formel



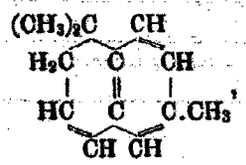
verhält. Diese Betrachtungen lassen sich indessen gegen die soeben abgeleiteten Formeln des Jonons und Jonens nicht geltend machen, denn es leuchtet ein, dass ein Jonen von der obigen Formel unter der Einwirkung oxydirender Agentien mit grösster Leichtigkeit in die Verbindung:



übergehen kann, welche unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein Derivat des Dehydrojonens:

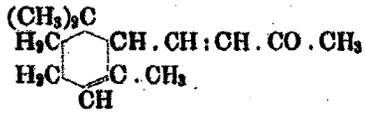


bezw. unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser das Dehydrojonen:



liefern wird.

Der directe Abbau des Jonons hat Resultate ergeben, welche sehr entschieden für die Formel:



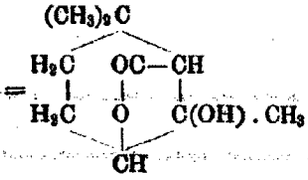
des Jonons sprechen, sodass diese Formel zur Zeit als der beste, den bekannten chemischen Umwandlungen des Jonons am meisten Rechnung tragende Ausdruck seiner chemischen Constitution erscheint.

Oxydation des Jonons mit Kaliumpermanganat.

Dieselbe vollzieht sich glatt unter folgenden Bedingungen:

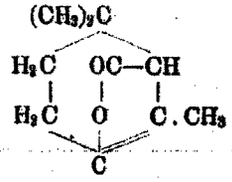
50 g Jonon werden in der Schüttelmaschine mit 2 L Eiswasser emulsionirt und unter allmählichem Zusatz von 100 g Kaliumpermanganat oxydirt. Nach eingetretener Reduction der Chamäleonlösung behandelt man das Oxydationsgemisch mit einem starken Dampfstrom, um daraus unangegriffenes Jonon möglichst überzutreiben. Man filtrirt vom Braunstein ab und schüttelt das Filtrat behufs Entfernung neutraler Oxydationsproducte mit Aether aus. Darauf säuert man an und extrahirt die entstandenen organischen Säuren mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein dickflüssiges Oel, ca. 30 g, zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Man behandelt dasselbe, ohne die darin befindlichen Krystalle zu isoliren, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von Natriumbicarbonat und schüttelt die erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit Aether aus, um schwache organische Säuren, bezw. Lactone, welche in der Regel bei derartigen Oxydationen entstehen, zu entfernen.

Oxyjonolacton, $C_{10}H_{16}O_3$ =



Bei dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische, mit einem Oel durchtränkte Masse, welche in der That das Verhalten eines Lactons zeigt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewinnt man das

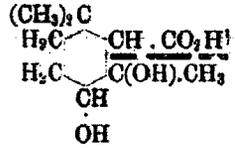
Lacton schliesslich in kleinen, derben, um 130° schmelzenden Krystallen, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol und kaum in Wasser lösen. Von Natronlauge wird die Verbindung allmählich aufgenommen, und bei Zusatz von Säuren das ursprüngliche Lacton regenerirt. Dasselbe entsteht immer nur in kleiner Menge, zu höchstens 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Jonons, ist ausserordentlich veränderlich und färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schnell gelb. Allem Anschein nach beruht diese Veränderung darauf, dass die Substanz unter Wasserabspaltung theilweise in ein ungesättigtes Lacton, wahrscheinlich:



übergeht. Diese Erscheinung habe ich bei Oxylactonen, welche die Gruppe $\begin{matrix} C(OH).CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ enthalten, mehrfach beobachtet. Aus diesem Grunde ist es noch nicht gelungen, die Substanz völlig zu reinigen. Bei den damit angestellten Elementaranalysen wurden die folgenden Zahlen erhalten:

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.59.
Gef. » 65.82, 66.22, » 8.11, 8.08.

Die angeführten Werthe weisen deutlich auf die Anwesenheit gewisser Antheile des ungesättigten Lactons in der analysirten Substanz hin, was durch ihre entfärbende Wirkung auf Bromlösungen ebenfalls bestätigt wird. Die obigen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass die als Oxyjonolacton bezeichnete Substanz durch Abspaltung der in der Seitenkette des Jonons vorhandenen Gruppe $:CH.CO.CH_3$ und durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung des Jononringes entstanden ist, und dass mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen sich in einer γ- oder δ-Stellung zu der aus der aboxydirten Seitenkette des Jonons gebildeten Carboxylgruppe befinden muss. Ferner wird die obige Formel des Oxyjonolactons dadurch bestätigt, dass daraus unter der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure ein gesättigtes Bromlacton von der Formel $C_{10}H_{15}BrO_2$ erhalten wurde, und dass dieses beim Kochen mit Alkalilauge in eine bei 177.5° schmelzende Dioxydihydrocyclogeraniumsäure überging, welcher voraussichtlich die Formel:



zukommt, und welche sich als verschieden von der von Fr. W. Semmler und mir[1]) durch directe Oxydation von Cyclogeraniumsäure (Isogeraniumsäure) erhaltenen Dioxydihydrocyclogeraniumsäure erwiesen hat.

Die bei 177.5° schmelzende Dioxydihydrocyclogeraniumsäure ist, wie ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Brom zeigt, eine gesättigte Verbindung, welche sich leicht in Essigester, schwerer in Benzol löst und durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in glashellen, harten Krystallen erhalten wird.

$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C 59.41, H 8.91.
Gef. » 59.03, 58.88, » 9.31, 8.88.

Als einbasische Dioxysäure wurde die betreffende Säure durch die alkalimetrische Probe gekennzeichnet.

Auf den Unterschied zwischen den beiden Dioxydihydrocyclogeraniumsäuren werde ich später zurückkommen. Die als Oxyjonolacton bezeichnete Substanz hat als erstes, fassbares, directes Abbauproduct des Jonons ein gewisses Interesse.

Geronsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . \underset{(CH_3)_2}{C} . CH_2 . CH_2 . CO_2H$

(Dimethyl-4-heptanon-6-säure).

Die bei Zimmertemperatur erhaltene Lösung der bei der Oxydation von Jonon mit Chamäleonlösung entstandenen organischen Säuren in Natriumbicarbonatlösung wird, nachdem das Oxyjonolacton daraus durch Extraction mit Aether entfernt worden ist, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säuregemisch wird mit einer im Ueberschuss angewandten Auflösung von 2 Theilen Kupferacetat in 15—20 Theilen Wasser eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei bildet sich ein unlösliches Kupfersalz, dessen chemische Natur später erörtert werden soll. Die von dem Kupferniederschlage abfiltrirte, überschüssiges Kupferacetat enthaltende Lösung wird wiederholt mit Aether extrahirt. Die Aetherauszüge werden durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von geringen Mengen organischer Kupferverbindungen, welche in der Regel in den Aether übergehen, befreit. Die so gereinigten Aetherauszüge hinterlassen beim Verdunsten des Aethers ein essigsäurehaltiges, farbloses Oel. Dieses liefert, wenn man es in wässriger Lösung mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und überschüssigem Natriumacetat versetzt, nach kurzer Zeit Krystalle einer nach der Formel $C_{10}H_{19}N_3O_3$ zusammengesetzten Semicarbazonsäure. Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und schmilzt, aus viel siedendem Essigester umkrystallisirt, scharf bei 164°.

[1]) Diese Berichte 26, 2726.

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 52.40, H 8.30, N 18.34.
Gef. » 52.31, » 8.61, » 18.58.

Die beschriebene Semicarbazonsäure ist der Semicarbazonabkömmling einer Ketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$, der Dimethyl-4-heptanon-6-säure, welche ich als Geronsäure bezeichnet habe. Die Geronsäure ist aus ihrem Semicarbazonderivat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung desselben leicht in Freiheit zu setzen. Sie bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches mit Semicarbazid behandelt, sofort in die bei 164° schmelzende Semicarbazonsäure zurückverwandelt wird.

Die chemische Natur der Geronsäure, welche bei dem Abbau des Jonons in erheblicher Menge entsteht, ist auf folgendem Wege festgestellt worden:

Asymmetrische β-Dimethyladipinsäure (Dimethyl-3-hexandisäure),

$$HO_2C.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H$$

Wenn man die wässrige Auflösung von geronsaurem Alkali mit einer alkalischen Bromlösung versetzt, so wird alsbald Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten, indem die Geronsäure in eine Dimethyladipinsäure übergeht. Diese wird aus der alkalischen Lösung, nachdem man etwa darin vorhandenes, noch unzersetztes, unterbromigsaures Alkali durch Natriumbisulfit zerstört hat, durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn in undeutlichen Krystallen erhalten, kann aber unschwer durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden. Sie zeigt in ihrem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit der daraus bei weiterem Abbau entstehenden *as*-*α*-Dimethylglutarsäure[1]), $HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H$, giebt wie diese alsbald ein schwerlösliches Kupfersalz, wenn man ihre wässrige Lösung mit Kupferacetat erwärmt, unterscheidet sich davon aber dadurch, dass sie mit Acetylchlorid erhitzt, nicht mehr ein Anhydrid liefert, welches unter der Einwirkung von Anilin in eine Anilsäure bezw. in ein Anil übergeht. Sie wird durch dieses Verhalten als substituirte Adipinsäure gekennzeichnet.

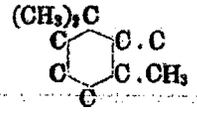
$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.17, H 8.04.
Gef. » 55.14, » 8.32.

Das Vorhandensein der Gruppe $(CH_3)_2C$ in der obigen substituirten Adipinsäure ergiebt sich aus dem Uebergang derselben bei

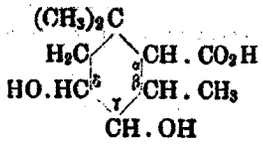
[1]) Siehe F. Tiemann, diese Berichte 30, 254.

weiterer Oxydation in die wohlbekannte und scharf charakterisirte *as*-*α*-Dimethylglutarsäure. Die Stellung der Gruppe $(CH_3)_2C$ im Molekül der beschriebenen Dimethyladipinsäure und damit auch die Constitution der Geronsäure, $C_9H_{16}O_3$, und des Oxyjonolactons, $C_{10}H_{16}O_3$, folgt aus der nachstehenden einfachen Ueberlegung:

Ueber die Anordnung der Kohlenstoffatome im Jononring können nach der Bildung des Jonons aus dem ungesättigten aliphatischen Keton Pseudojonon von sicher festgestellter Constitution und nach dem bis in die letzten Einzelheiten klargelegten Abbau des aus dem Jonon entstehenden Kohlenwasserstoffs Jonen Unklarheiten nicht mehr obwalten. Die Anordnung der Kohlenstoffatome im Jononring wird durch das Schema

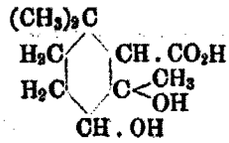


zum Ausdruck gebracht. Nur die Lage der doppelten Bindung im Jononring bedarf noch der weiteren Festellung. Darüber giebt aber schon die Bildung eines Oxylactons aus dem Jonon einen gewissen Aufschluss. Die Bildungsweise der dem beschriebenen Oxyjonolacton entsprechenden Dioxysäure ist völlig durchsichtig. Sie kann nur entstehen, indem die lange Kohlenstoffseitenkette des Jonons CH : CH . CO . CH_3, zu einer Carboxylgruppe aboxydirt wird und zwei Hydroxylgruppen sich an das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar des Jononrings anlagern. Das Auftreten der zunächst gebildeten Dioxysäure in Form eines Oxylactons lässt ersehen, dass von den an den Jononring gelagerten Hydroxylgruppen sich wenigstens eine in der *γ*- oder *δ*-Stellung zu der bezüglichen Carboxylgruppe befinden muss. Danach kommen für die dem Oxyjonolacton entsprechende Dioxysäure nur noch die beiden Formeln:



Formel I

oder



Formel II

in Frage.

Die dem Oxyjonolacton entsprechende Dioxysäure liefert bei weiterem Abbau die Geronsäure, eine Methylketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$. Es ist ohne Weiteres klar, dass nur eine nach Formel II zusammengesetzte Dioxysäure bei weiterer Oxydation zu einer Methylketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$ abgebaut werden kann. Die vorliegenden Erfahrungen gestatten, mit Sicherheit vorauszusehen, wie dieser Abbau sich gestalten muss. Die nach Formel II

zusammengesetzte Dioxycarbonsäure wird zunächst in eine Methylketondicarbonsäure von der Formel:

$$HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}\text{———}\underset{CO_2H}{CH}.CO.CH_3$$

übergehen, welche als β-Ketonsäure beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung Kohlensäure abspaltet und in Geronsäure,

$$CH_3.CO.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

umgewandelt wird.

Eine nach Formel I zusammengesetzte Dioxycarbonsäure müsste bei gleichem Abbau eine Oxygeronsäure,

$$CH_3.CO.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH.(OH).CO_2H,$$

oder eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Methylketonsäure,

$$CH_3.CO.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CO_2H$$

liefern, welche unter den Abbauproducten des Jonons nicht auftritt.

Die beschriebene, bei weiterer Oxydation in *as*-α-Dimethylglutarsäure, $HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H$, übergehende Dimethyladipinsäure entsteht aus der Geronsäure durch Umwandlung der Gruppe $CH_3.CO.$ in eine Carboxylgruppe, und kann daher nur nach der oben angegebenen, hierunter wiederholten Formel:

$$HO_2C.CH_2.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H$$

zusammengesetzt sein.

Mit dieser Auffassung stehen die aufgefundenen Producte des weiteren Jononabbaus im vollsten Einklang.

as-α-Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure),

$$HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CH_2.CO_2H.$$

Oxyjonolacton wird durch Ausschütteln einer Auflösung der sauren Oxydationsproducte des Jonons in kalter Natriumbicarbonatlösung mit Aether erhalten; Geronsäure wird gewonnen, indem man aus der von Oxyjonolacton befreiten Lösung die noch vorhandenen organischen Säuren abscheidet, ihre wässrige Lösung mit Kupferacetat kocht, vom ausgeschiedenen Kupferniederschlage abfiltrirt und das Filtrat direct ausäthert.

Der soeben erwähnte Kupferniederschlag besteht zum weit überwiegenden Theile aus *as*-α-dimethylglutarsaurem Kupfer, dem kleine Mengen von *as*-β-dimethyladipinsaurem Kupfer anhaften, wie ein Vergleich mit einem künstlich hergestellten Gemisch beider Salze

lehrte. Aus den durch Zersetzen der unlöslichen Kupfersalze erhaltenen Säuren lässt sich zwar die *as*-β-Dimethyladipinsäure nicht ohne Weiteres abscheiden, da sie, wie schon erwähnt wurde, sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die *as*-α-Dimethylglutarsäure zeigt. Es bietet aber keine Schwierigkeiten, aus dem Gemisch die letztere durch Umkrystallisiren im reinen Zustande zu gewinnen. Die Säure zeigte genau die Eigenschaften, welche ich an der aus β-Campholensäure dargestellten *as*-α-Dimethylglutarsäure beobachtet habe [1]). Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn in weissen, bei 85° schmelzenden Nadeln erhalten.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.
Gef. » 52.48, » 7.86.

Ihr Silbersalz ist in Wasser schwer löslich.

Silberbestimmung:

$C_7H_{10}Ag_2O_4$. Ber. Ag 57.75.
Gef. » 57.45.

Sie wurde durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid umgewandelt und daraus auf bekannte Weise *as*-α-Dimethylglutaranilsäure, $C_{13}H_{17}NO_3$, bereitet. Dieselbe schmolz scharf bei 143°.

as-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure), $HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CO_2H$

Die Lösung, welche von dem oben erwähnten Gemisch aus viel *as*-α-dimethylglutarsaurem und wenig *as*-β-dimethyladipinsaurem Kupfer abfiltrirt worden ist, liefert Geronsäure, wenn man sie direct ausäthert.

Der von der Geronsäure in solcher Weise befreiten, überschüssiges Kupferacetat enthaltenden Flüssigkeit wird nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ein fünftes Abbauproduct des Jonons entzogen. Der Rückstand vom Aetherauszuge enthält erhebliche Mengen von der durch Schwefelsäure aus der Kupferacetatlösung in Freiheit gesetzten Essigsäure und wird davon durch Destillation im Dampfstrom, bezw. wiederholtes Abrauchen mit Wasser befreit. Die Lösung erstarrt danach allmählich zu Krystallen, welche abgesaugt werden. Dieselben bestehen aus *as*-Dimethylbernsteinsäure. Diese ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Essigester. Sie wurde in bekannter Weise durch Umkrystallisiren aus Essigester gereinigt und schmilzt im völlig reinen Zustande bei 142°, aber immer einige Grade niedriger, also um 140°, solange ihr noch Spuren von Verunreinigungen anhaften.

[1]) Diese Berichte 30, 254.

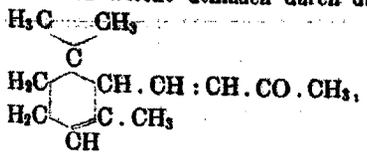
$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.83.
Gef. » 49.38, » 7.08. »

Die *as*-Dimethylbernsteinsäure wurde mit Hülfe von Acetylchlorid in ihr Anhydrid umgewandelt und dieses zum Zweck der weiteren Identificirung in die Dimethylbernsteinanilsäure, $C_{12}H_{15}NO_3$, übergeführt, welche bei 189° schmolz.

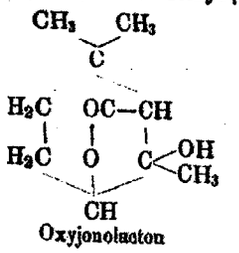
Aus den Producten des directen Abbaus des Jonons folgt, dass dem Jonon in der That die chemische Constitution zukommt, welche ich oben aus dem Product einer partiellen Hydrolyse des Pseudojonons von der Formel:

$$CH_3.C\boxed{(OH)}.CH_2.CH_2.CH\boxed{H}.C\boxed{OH}.CH\boxed{H}.CH:CH.CO.CH_3$$
$$CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

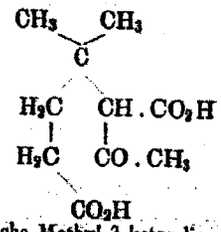
durch Abspaltung von Wasser an den durch Striche bezeichneten Stellen abgeleitet habe und welche demnach durch die Formel:



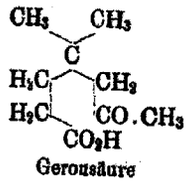
zum Ausdruck zu bringen ist. Um einen klaren Ueberblick über diese Verhältnisse zu gewähren, stelle ich hierunter die fünf beobachteten, directen Abbauproducte des Jonons mit dem hypothetischen Zwischengliede, einer Methyl-β-ketondicarbonsäure, zusammen:



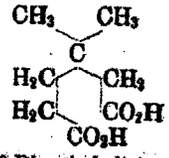
Oxyjonolacton



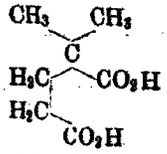
Hypothetische Methyl-β-ketondicarbonsäure



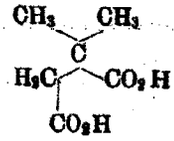
Geronsäure



as-β-Dimethyladipinsäure

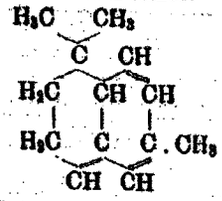


as-α-Dimethylglutarsäure

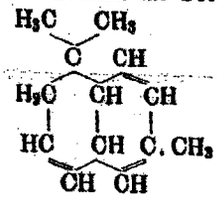


as-Dimethylbernsteinsäure

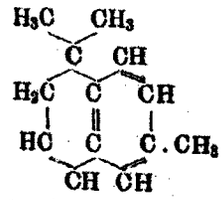
Aus der obigen Jononformel folgt, dass für den durch Abspaltung von Wasser aus dem Jonon entstehenden Kohlenwasserstoff Jonen hinfort in erster Linie die Formel:



in Betracht zu ziehen ist, während sich aus den Abbauproducten des Jonens für diesen Kohlenwasserstoff die Formel:



ergiebt. Beide Folgerungen stehen nur in einem scheinbaren Widerspruch, da die zuletzt angeführte Formel des Jonens von dem hypothetischen Kohlenwasserstoff Dehydrojonen abgeleitet wurde, als dessen Derivate alle untersuchten Abbauproducte des Jonens gekennzeichnet sind. Das Dehydrojonen:



kann sich aber, wie ich bereits dargethan habe, unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln ebenso leicht, ja vielleicht noch leichter, aus einem nach der ersten, wie aus einem nach der zweiten Formel zusammengesetzten Kohlenwasserstoff bilden.

Allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass ein Kohlenwasserstoff der ersten Formel durch die bei der Darstellung des Jonens in Anwendung kommende Jodwasserstoffsäure alsbald in einen Kohlenwasserstoff von der zweiten Formel umgelagert wird. Solange jedoch besondere Gründe für eine solche Umlagerung nicht sprechen, liegt kein Anlass vor, dem Jonen eine andere, als die sich direct aus seiner Bildung aus Jonon ergebende Formel zuzuschreiben.

Das natürliche Methylheptenon ist, wie aus den bezüglichen, in der vorstehenden Abhandlung eingehend erläuterten Arbeiten von Barbier und Bouveault sowie von A. Verley erhellt, auf zwei verschiedenen Wegen zu synthetisiren. Die künstliche Herstellung der

Geraniumsäure aus Methylheptenon haben, wie ebenfalls besprochen wurde, Barbier und Bouveault zuerst ausgeführt. Ich selbst habe gezeigt, dass man ausgehend von der Geraniumsäure zu Citral, Geraniol und Linalool gelangen kann. Pseudojonon wird aus Citral und Aceton aufgebaut und Jonon aus Pseudojonon gewonnen. Wir verfügen also schon jetzt über Reactionen, um alle diese Verbindungen, wenn erforderlich, aus ihren Elementen aufzubauen. Sie sind sämmtlich synthetisch und analytisch scharf gekennzeichnet, und das Gebiet der Geranial- (Citral)-Verbindungen und des Jonons darf hinfort den durch wissenschaftliche Erforschung hell beleuchteten Gebieten der organischen Chemie zugezählt werden.

Indem ich diesen Thatbestand constatire, will ich noch kurz auf einen anderen Weg zur Darstellung von Jononderivaten hinweisen.

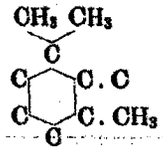
Citral und Aceton lassen sich zu Pseudojonon condensiren. Acetessigester ist das Carboxäthylderivat des Acetons und leiht sich, wie bekannt, zur Condensation mit Aldehyden besonders leicht her. Da Citral und Aceton Pseudojonon geben, so muss durch Condensation von Citral mit Acetessigester Pseudojononcarbonsäureäthylester entstehen. Dieser sollte in den entsprechenden Jononcarbonsäureäthylester und weiter mittels bekannter Methoden in Jononcarbonsäure und Jonon umzuwandeln sein. Eine solche Darstellung des Jonons, wenn zuerst als ausführbar nachgewiesen, stellt gewiss kein neues eigenartiges Verfahren, aber doch immerhin ein neues Analogieverfahren dar.

Der Pseudojononcarbonsäureäthylester ist eine durch Condensation von Citral und Acetessigester auf verschiedenen Wegen, z. B. nach einem von E. Knoevenagel patentirten Verfahren, s. D. R.-P. 94132, leicht erhältliche Verbindung, welche, auf anderem Wege dargestellt, von Paul Krüger und mir seit langer Zeit eingehend untersucht worden ist. Pseudojononcarbonsäureäthylester lagert sich unter der Einwirkung der verschiedensten Agentien mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Verbindungen um, welche völlig verschieden von dem Jonon constituirt sind. Aus diesem Grunde haben die von verschiedenen Chemikern gemachten Versuche, unter Anwendung von Acetessigester an Stelle von Aceton durch Condensation mit Citral u. s. f. zum Jonon zu gelangen, nicht zum Ziele geführt. Auch die von einem Schüler von E. Knoevenagel, Paul Sehler, in einer Dissertation (Ueber Citrylidenacetessigester, Heidelberg 1897) beschriebenen Verbindungen gehören nicht zur Jononreihe. Unter anderen Bedingungen lässt sich aber Pseudojononcarbonsäureäthylester auch in Jononcarbonsäureäthylester, Jononcarbonsäure und Jonon umwandeln. Für das betreffende Verfahren ist Patentschutz nachgesucht worden. Paul Krüger und ich werden über die aus dem Pseudojononmonocarbonsäureäthylester (Citralidenacetessigester) unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Verbindungen später in einer besonderen Mittheilung berichten.

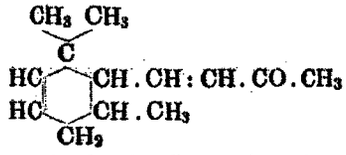
152. Ferd. Tiemann: Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α- und β-Jonon.

(Eingegangen am 5. April).

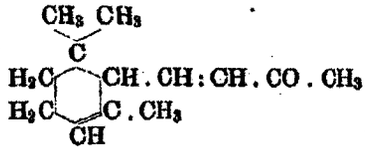
Der Veilchengeruch ist, wie die Untersuchung des Irons und Jonons ergeben hat, solchen in der Seitenkette ungesättigten Methylketonen der Formel $C_{13}H_{20}O$ eigenthümlich, welche ein eigenartiges Ringsystem enthalten. Die Anordnung der Kohlenstoffatome im letzteren wird durch das Schema:



veranschaulicht. Dem Iron kommt, wie in der vorgedruckten Abhandlung nochmals erläutert ist, die Formel

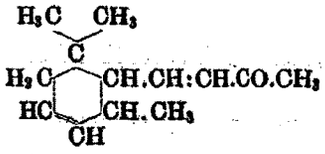


zu, und das Jonon ist, wie ebendaselbst nachgewiesen, nach der Formel

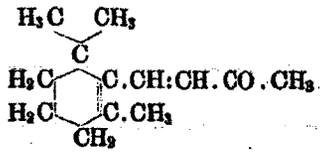


zusammengesetzt.

Die Theorie lässt mithin nur noch zwei Structurisomere des Irons und Jonons voraussehen, von denen man nach den bei dem Studium des Irons und Jonons gemachten Erfahrungen erwarten darf, dass sie ebenfalls Veilchengeruch besitzen. Diesen noch hypothetischen Veilchenketonen sollten die Formeln:



und



zukommen.

Die erste dieser Formeln stimmt mit derjenigen überein, welche aus dem Abbau des Jonens für das Jonon abgeleitet wurde und welche, wie der directe Abbau des Jonons ergeben hat, durch die obige Jononformel zu ersetzen ist. Die zweite dieser Formeln deckt

sich mit derjenigen, welche Barbier und Bouveault[1]) für das Jonon in Betracht gezogen haben. Es sind zahlreiche Versuche angestellt worden, um Veilchenketone zu gewinnen, welche dem durch die eine oder andere Formel veranschaulichten Typus angehören, zum Theil, nämlich bei einem alkylirten Veilchenketon, auch mit Erfolg. Auf die bezüglichen Versuche gedenke ich, in einer späteren Mittheilung zurückzukommen. Wer die Aufgabe, ein Isomeres des Jonons zu gewinnen, lösen will, wird immer zunächst versuchen, die doppelte Bindung im Jonon selbst zu verschieben, bezw. durch etwas veränderte Invertirungsbedingungen vom Pseudojonon aus zu einem isomeren Jonon zu gelangen. Eine solche Umwandlung herbeizuführen, welche — der ersten künstlichen Darstellung eines Veilchenketons und der daraus geflossenen Erkenntniss der chemischen Natur der Veilchenketone gegenüber — zwar nichts wesentlich Neues bedeuten und durchaus innerhalb des Rahmens des ursprünglichen Darstellungsverfahrens liegen würde, haben auch andere Chemiker versucht. Um die Jononuntersuchung zu vervollständigen, ist die Umwandlung des Jonons in ein Isomeres durch Verschiebung der doppelten Bindung entweder im fertig gebildeten Jonon oder während seiner Bildung aus Pseudojonon besonders von meinen Mitarbeitern und mir seit Jahren andauernd verfolgt worden.

Iron liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Iren und das isomere, nur durch eine andere Lage der doppelten Bindung im Ring davon abweichende Jonon den vom Iren völlig verschiedenen Kohlenwasserstoff Jonen. Schon aus diesem Thatbestand ergiebt sich, dass die doppelte Bindung in den Ringen des Irons und Jonons nicht leicht zu verschieben ist.

Wenn man auf Jonon oder Pseudojonon lange Zeit verdünnte Säuren oder saure Agentien wirken lässt, so erhält man ein Jonon, welches häufig einige Grade höher siedet und ein etwas höheres Volumgewicht zeigt, als das gewöhnliche Jonon. Ich habe in so behandelten Producten oft nach einem Isomeren des Jonons gesucht, aber immer nachweisen können, dass die geringe Erhöhung des Siedepunktes und des Volumgewichtes dieser Producte von beigemengten Polymeren herrührt und dass daraus durch methodische fractionirte Destillation ausser Jonon kein anderes Keton abzuscheiden ist.

Paul Krüger und ich[2]) haben bereits im Jahre 1893 angegeben, dass die Invertirung des Pseudojonons in Jonon auch durch stärkere Säuren sich bewirken lasse, und aus der Mittheilung

---

[1]) Bull. soc. chim. 1896, 15, 1007. Siehe auch die darauf bezüglichen Ausführungen in der vorstehenden Abhandlung.

[2]) Diese Berichte 26, 2693.

von Fr. W. Semmler und mir[1]) über Isogeraniumsäure, ihr Nitril und das Isogeraniolen erhellt, dass man die Umwandlung anderer Glieder der Citralreihe in cyclische Verbindungen zweckmässig durch 60—70-procentige Schwefelsäure bewirkt.

Bei der Invertirung von Pseudojonon mit concentrirter Schwefelsäure hat Hr. Edgar de Laire[2]), eine eigenartige Beobachtung gemacht. Es entstand dabei ein Jonon, welches zwar kaum anders als das gewöhnliche Jonon siedete, aus welchem aber das für Jonon äusserst charakteristische *p*-Bromphenylhydrazon nur schwierig zu erhalten war und welches mit Semicarbazid ein von dem bekannten Semicarbazon des Jonons[3]) verschiedenes Semicarbazon lieferte. Es konnte aus diesem mit Leichtigkeit regenerirt werden und ergab, von Neuem mit Semicarbazid behandelt, immer wieder ein und dasselbe Semicarbazon. Dem vom Semicarbazon des Jonons verschiedenen Semicarbazon entspricht also ein besonderes Keton.

Hr. E. de Laire hat diese Beobachtung technisch weiter verfolgt und für die technischen Ergebnisse Patentschutz nachgesucht. Ich habe die wissenschaftliche Bearbeitung der de Laire'schen Beobachtung übernommen.

Die Verhältnisse liegen in dem soeben erwähnten Falle anders als bei den verschieden schmelzenden Semicarbazonen des Citrals oder Pseudojonons, da diese, wenn man eine bestimmte Krystallfraction zersetzt, Citral und Pseudojonon ergeben, welche durch Semicarbazid immer wieder in Gemenge von Semicarbazonen zurückverwandelt werden[4]).

Jonon wird durch concentrirte Schwefelsäure in genau dasselbe Product wie Pseudojonon umgewandelt.

Daraus schien sich für die de Laire'sche Beobachtung eine sehr einfache Erklärung zu ergeben. Pseudojonon wird, so durfte man folgern, durch concentrirte Schwefelsäure, wie durch Säuren überhaupt, zunächst in Jonon übergeführt und dieses in Folge der Verschiebung einer doppelten Bindung in ein Isomeres umgelagert. Im Sinne dieser Erklärung ist das aus dem leicht krystallisirenden Semicarbazon abgeschiedene Keton von der Formel $C_{13}H_{20}O$ zunächst als Isojonon bezeichnet worden.

Die weitere Untersuchung hat indessen keinerlei Anhaltspunkte für diese Erklärung ergeben. Das als Isojonon bezeichnete Keton hat nach allen damit angestellten Versuchen dieselbe chemische Structur wie Jonon und unterscheidet sich davon nur durch einige abweichende Condensationsproducte mit substituirten Ammoniaken,

[1]) Diese Berichte 26, 2725 und D. R. P. 75062.

[2]) Amerikanisches Patent No. 600429 (1898).

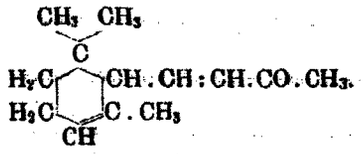
[3]) Diese Berichte 28, 1754. [4]) Siehe die bezüglichen Ausführungen.

durch einen wenige Grade höher liegenden Siedepunkt und ein etwas grösseres specifisches Gewicht. Ferner hat sich herausgestellt, dass aus Pseudojonon auch unter der Einwirkung verdünnter Säuren immer das sogenannte Isojonon neben Jonon entsteht, dass demgemäss das sogenannte Isojonon ein steter Begleiter des Jonons im Handelsjonon ist und dass das Isojonon und Jonon sich auch im Geruch nur in der Nuance und nicht wesentlich unterscheiden. Die Verschiedenheiten von Jonon und Isojonon sind vielleicht in einer etwas abweichenden räumlichen Anordnung der Seitenkette $CH:CH.CO.CH_3$ (fumaroide und maleïnoide Form) im Verhältniss zum Jononring zu erklären, ähnlich wie man die Verschiedenheiten zwischen Zimmtsäure und Isozimmtsäure (Allozimmtsäure) durch eine analoge verschiedene Anordnung der Seitenkette der Zimmtsäure $CH:CH.CO_2H$ im Verhältniss zum Benzolkern zu deuten sucht. Jonon ist in Isojonon überzuführen und Isojonon, wenn auch schwieriger, in Jonon zurückzuverwandeln. Beide sind also nicht wahre Isomere, sondern nur Spielarten eines Ketons von ein und derselben chemischen Structur. Aus diesem Grunde werde ich in dieser Mittheilung das Isojonon hinfort als β-Jonon bezeichnen und α-Jonon das von β-Jonon befreite gewöhnliche Jonon nennen.

α- und β-Jonon verhalten sich, wie ich nochmals betone, abgesehen von der Bildung von Condensationsproducten mit substituirten Ammoniaken chemisch völlig gleich. Die bekannte Bromphenylhydrazinreaction des Jonons, welche dem α-Jonon eigenthümlich ist, wird durch das anwesende β-Jonon nicht gestört. In der vorstehenden Abhandlung brauchte ich daher auf β-Jonon überhaupt nicht Rücksicht zu nehmen. Die Zerlegbarkeit des Jonons in α- und β-Jonon giebt ein weiteres werthvolles Mittel an die Hand, das Jonon zu charakterisiren.

Auch bei der Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich mich andauernd, wie ich mit besonderem Nachdruck dankbar anerkenne, der thatkräftigen Mitwirkung meiner langjährigen vortrefflichen Mitarbeiter auf dem Jonongebiet, der HHrn. DDr. Paul Krüger und R. Schmidt, zu erfreuen gehabt.

β-Jonon (Isojonon),



In 3—4 Theile gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure des Handels lässt man sehr langsam, Tropfen für Tropfen, unter stetem Umrühren 1 Theil Pseudojonon oder Jonon fliessen und die Tempe-

ratur des Reactionsgemisches schliesslich auf 30° steigen. Man giesst darauf in Wasser, extrahirt mit Aether, wäscht den Aetherauszug mit Soda oder Alkalilauge, verdampft den Aether und treibt aus dem Rückstande das darin vorhandene, an β-Jonon reiche Gemisch von α- und β-Jonon mittels eines starken Dampfstromes über.

Das dadurch erhaltene Oel wird in vacuo destillirt, wobei man zumal die unter 18 mm Druck zwischen 135—145° übergehenden Antheile auffängt.

Behufs Abtrennung des α-Jonons wird diese Fraction in Alkohol gelöst und eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wässrige Lösung von etwas mehr, als der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Semicarbazon des β-Jonons aus, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von dem darin leichter löslichen und daraus schwieriger krystallisirenden Semicarbazon des α-Jonons getrennt wird.

Das Semicarbazon des β-Jonons wird in alkoholischer Lösung durch die äquivalente Menge Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zerlegt. Man fügt Wasser hinzu, extrahirt mit Aether und unterwirft das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende β-Jonon der Destillation im luftverdünnten Raume.

Das reine β-Jonon destillirt unter 18 mm Druck um 140°, unter 14.5 mm Druck bei 134.5—135.5° und unter 10 mm Druck bei 127—128.5°. Es hat bei 17° ein Volumgewicht von 0.946 und einen Brechungsindex n_D von 1.521.

Molekularrefraction. $C_{13}H_{20}O_{1=2}$. Ber. 59.24. Gef. 61.70.

Die gefundene Molekularrefraction fällt also etwas zu hoch aus, wie das früher auch beim Jonon beobachtet worden ist.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.
Gef. » 81.08, » 10.65.

Der Geruch des β-Jonons ist, wie schon bemerkt, von dem des α-Jonons nur in der Nuancirung und nicht wesentlich verschieden. Das aus dem Semicarbazon frisch abgeschiedene β-Jonon riecht streng und eigenartig, ähnlich wie α-Jonon oder Iron. Nach kürzester Zeit macht sich der Geruch nach Cedernholz bemerkbar, welchen die β-Jononpräparate noch etwas mehr, als die α-Jononpräparate zeigen. Dieser wird in ähnlicher Weise wie beim Jonon und α-Jonon bei ausreichendem Verdünnen durch einen angenehmen Geruch nach Veilchen ersetzt.

Das in üblicher Weise hergestellte Semicarbazon des β-Jonons, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$, krystallisirt aus warmem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in grossen flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 148—149° schmelzen und an der Luft leicht gelb werden. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform und Aether, dagegen nicht in Wasser oder Ligroïn.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.
Gef. » 67.75, 67.34, » 9.63, 9.46, » 17.18.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des *β*-Jonons, $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$, scheidet sich aus einer concentrirten Auflösung von *β*-Jonon in Eisessig auf Zusatz einer concentrirten Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in demselben Lösungsmittel nach einiger Zeit in Krystallen ab, welche von Eisessig, Methylalkohol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter, als das entsprechende Derivat des *α*-Jonons aufgenommen werden. Aus einem Gemisch von *α*- und *β*-Jonon, wie es in dem Jonon des Handels vorliegt, erhält man daher immer zunächst das *p*-Bromphenylhydrazon des *α*-Jonons.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des *β*-Jonons schmilzt im reinen Zustande bei 115—116°. Es krystallisirt aus Ligroïn in grossen rechteckigen Tafeln, während das entsprechende Derivat des *α*-Jonons aus diesem Lösungsmittel in langen zugespitzten Nadeln gewonnen wird. In Berührung mit der Luft zersetzt sich das *p*-Bromphenylhydrazon des *β*-Jonons weit leichter, als das des *α*-Jonons.

$C_{19}H_{25}BrN_2$. Ber. C 63.16, H 6.92, N 7.76.
Gef. » 62.97, » 7.08, » 7.71.

Das auf bekanntem Wege bereitete Oxim des *β*-Jonons, $C_{13}H_{20}:N.OH$, bildet ein Oel, welches bis jetzt nicht hat zum Krystallisiren gebracht werden können. Das ölige Oxim lässt sich indessen unschwer in ein krystallisirtes Derivat, die *β*-Jononoximessigsäure, $C_{13}H_{20}:N.O\ CH_2.CO_2H$, umwandeln. Zu dem Ende erhitzt man die alkoholische Auflösung von 1 Mol. öligem *β*-Jononoxim, 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. Kaliumhydrat mehrere Stunden am Rückflusskühler. Man verdünnt mit Wasser, säuert an und äthert aus. Die resultirende Säure wird aus Ligroïn vom Siedepunkt 65—75° mehrere Male umkrystallisirt. Sie bildet charakteristische grosse Blättchen vom Schmp. 103°.

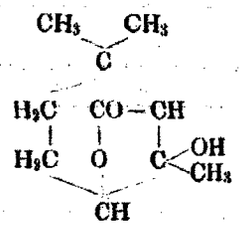
$C_{15}H_{23}NO_3$. Ber. C 67.92, H 8.68.
Gef. » 68.22, » 8.91.

Das in üblicher Weise in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat, unter Zusatz von etwas Essigsäure, dargestellte Hydrazon des *β*-Jonons, $C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$, krystallisirt aus heissem Alkohol in starken, kurzen, rhombischen Prismen vom Schmp. 104—105°.

$C_{26}H_{40}N_2$. Ber. C 82.12, H 10.51.
Gef. » 81.84, » 10.77.

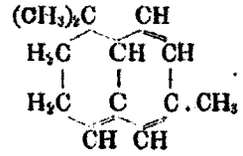
Directer Abbau des *β*-Jonons mit Kaliumpermanganat.

Wenn man bei dem directen Abbau des *β*-Jonons genau ebenso verfährt, wie es in der vorgedruckten Abhandlung beschrieben ist, so erhält man 1. das bei ca. 130° schmelzende, mit einem ungesättigten Lacton verunreinigte Oxyjonolacton



2. Geronsäure, $CH_3 . CO . CH_2 . \underset{(CH_3)_2}{C} . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, welche die bei 164° schmelzende Semicarbazongeronsäure liefert, 3. *as*-β-Dimethyladipinsäure, $HO_2C . CH_2 . \underset{(CH_3)_2}{C} . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, welche bei 87—88° schmilzt, 4. *as*-α-Dimethylglutarsäure, $HO_2C . \underset{(CH_3)_2}{C} . CH_2 . CH_2 . CO_2H$, welche bei 85° schmilzt und durch Umwandlung in die bei 143° schmelzende Glutaranilsäure weiter gekennzeichnet wurde, und 5. *as*-Dimethylbernsteinsäure, welche bei 140° schmolz und die charakteristische, bei 187° schmelzende *as*-Dimethylbernsteinanilsäure lieferte. Der directe Abbau des β-Jonons vollzieht sich mithin genau ebenso wie der des gewöhnlichen Jonons und verläuft noch etwas glatter als bei diesem.

Jonen aus β-Jonon,



β-Jonon lieferte bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der diese Berichte 26, 2682 für die Darstellung von Iron angegebenen Methode den wohlbekannten Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$. Das aus β-Jonon dargestellte Jonen zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter 14 mm Druck . . .	112—115°.
Volumgewicht bei 18°	0.936.
Brechungsindex n_D	1.5274.

Von dem früher beschriebenen Jonen sind die nämlichen Eigenschaften wie folgt angegeben:

Siedepunkt unter 10 mm Druck . . .	106—107°.
Volumgewicht bei 18°	0.9338.
Brechungsindex n_D	1.5244.

An der Identität der beiden Jonene verschiedenen Ursprungs ist demnach nicht zu zweifeln.

Bei alledem ist das Jonen aus β-Jonon auch durch den Abbau, zuerst mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (diese Berichte 26,

2697) zu der bei 140—145° schmelzenden Jonegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$, und darauf durch stärkere Oxydation zu Joniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, sowie durch Umwandlung der letzteren in ihre bei 214° schmelzende Anhydrosäure, als solches charakterisirt worden.

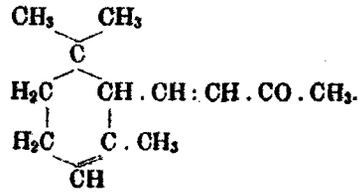
Die so dargestellte Joniregentricarbonsäure hat bei der Analyse die folgenden Zahlen geliefert:

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.05, » 5.16.

Durch die vorstehend angeführten Versuche ist die Structuridentität von β-Jonon und gewöhnlichem Jonon festgestellt. β-Jonon ist demnach nur eine Spielart und nicht ein eigentliches Isomeres des Jonons.

Die als β-Jonon bezeichnete Spielart des Jonons entsteht aber keineswegs ausschliesslich unter der Einwirkung von concentrirten Säuren auf Pseudojonon, sondern wird bei jeder Invertirung des Jonons, je nach den dabei eingehaltenen Bedingungen in grösserer oder geringerer Menge, erhalten und ist daher ein normaler Bestandtheil des Handelsjonons. Der Nachweis dieses Sachverhaltes ist wie folgt geführt worden:

α-Jonon,



Krüger und ich haben diese Berichte 28, 1754 ein Semicarbazon des Jonons beschrieben. Wenn man genau wie angegeben verfährt, erhält man ein um 109° schmelzendes Semicarbazon, welches wesentlich vom α-Jonon abstammt. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man abweichende Versuchsbedingungen innehält.

Wenn man sich auf bekanntem Wege das ölige Semicarbazon des gewöhnlichen Jonons bereitet, dieses durch Destillation im Dampfstrom von allen flüchtigen Beimengungen befreit, es alsdann in einem Gemisch aus 1 Theil absolutem Aether und 2—3 Theilen niedrig siedendem Ligroïn löst und die Lösung anhaltend stark abkühlt, so scheidet sich ein Semicarbazon des Jonons aus, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit Ligroïn bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 148—149° schmelzende Krystalle des β-Jononsemicarbazons liefert. Diese Krystalle sind durch Abscheiden von β-Jonon aus denselben und durch Umwandlung des erhaltenen β-Jonons in das bei 115—116° schmelzende β-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon mit aller Bestimmtheit als β-Jononsemicarbazon charakterisirt worden.

Aus diesem Versuche ergiebt sich, dass das gewöhnliche Jonon die als β-Jonon bezeichnete Spielart des Jonons fertig gebildet enthält.

Das Semicarbazon des β-Jonons unterscheidet sich von dem Semicarbazon des gewöhnlichen Jonons, das ich hinfort, wie schon bemerkt, nach der Abscheidung des β-Jonons aus demselben, als α-Jonon bezeichnen werde, durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Die durch Abkühlen einer Auflösung des gewöhnlichen öligen Jononsemicarbazons in Ligroïn und Aether, ja auch in reinem Ligroïn, erhaltenen Krystalle bestehen noch immer aus einem Gemisch von α- und β-Jononsemicarbazon, aus welchem erst durch Umkrystallisiren aus Alkohol das β-Jononsemicarbazon im reinen Zustande abgeschieden wird. Ebenso besteht das ölige Product, welches man erhält, indem man Ligroïn und Aether, bezw. Ligroïn aus der von den krystallisirten Semicarbazonen abfiltrirten Flüssigkeit verdampft, oder indem man den Alkohol aus den von β-Jononsemicarbazon abgesaugten Mutterlaugen verjagt, noch aus einem Gemisch von α- und β-Jononsemicarbazon. Alle diese Gemische behandelt man daher methodisch mit Alkohol, solange daraus noch Krystalle von β-Jononsemicarbazon zu erhalten sind. In den Mutterlaugen von diesen Krystallen ist, wie kaum bemerkt zu werden braucht, zumal α-Jononsemicarbazon enthalten.

Auf dem angegebenen Wege habe ich in allen nach dieser Richtung untersuchten Jononpräparaten β-Jonon in grösseren oder geringeren Mengen nachzuweisen vermocht. Die durch kurzer Invertirung des Pseudojonons mit verdünnten Säuren, bezw. sauren Agentien erhaltenen Jononpräparate enthalten davon allerdings geringere Mengen, als diejenigen Jononpräparate, welche durch lange Invertirung des Pseudojonons mit stärkeren Säuren dargestellt worden sind. Andererseits haben sich selbst die mit stärksten Säuren hergestellten Jononpräparate niemals frei von α-Jonon erwiesen.

Es fragt sich nun, wie man zu einem von β-Jonon völlig freien α-Jonon gelangen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Oxim des β-Jonons bislang nur als Oel und nicht in Krystallen hat erhalten werden können.

α-Jononoxim, $C_{13}H_{20}:N.OH$. Wenn man dagegen das aus dem gewöhnlichen Jonon dargestellte ölige Oxim lange Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst überlässt, so beginnt es schliesslich zu krystallisiren. Die abgesaugten Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren aus Ligroïn unter Anwendung einer starken Kältemischung (— 10 bis — 20°) reinigen. Sie schmelzen im reinen Zustande bei 89 — 90°. Es hat sich gezeigt, dass das krystallisirende Oxim ausschliesslich von α-Jonon abstammt.

Ich habe bereits erläutert, dass man das β-Jonon aus dem gewöhnlichen Jonon in Form seines bei 148° schmelzenden Semicarb-

azons, wenn auch nicht quantitativ, so doch grösstentheils abscheiden kann und dass die alkoholischen Mutterlaugen von dem β-Jononsemicarbazon reich an α-Jononsemicarbazon sind. Wenn man das bei dem Verdunsten des Alkohols aus den Mutterlaugen gewonnene ölige Semicarbazon mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man α-Jonon, dem nur noch geringe Mengen von β-Jonon beigemengt sind und welches sich besonders zur Bereitung des krystallisirten α-Jononoxims eignet. Die Darstellung desselben geschieht in bekannter Weise. Die Reinigung des krystallisirten Oxims wird, wie schon bemerkt, zweckmässig durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroïn (Sdp. 35—55°) unter Anwendung einer starken Kältemischung bewerkstelligt. Das reine α-Jononoxim schmilzt, wie ebenfalls schon angegeben wurde, bei 89—90°.

$C_{13}H_{21}NO$. Ber. C 75.36, H 10.15.
Gef. » 75.38, 74.74, 74.80, » 10.61, 10.14, 10.35.

Das aus dem krystallisirten Jononoxim durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in bekannter Weise regenerirte α-Jonon gab bei der Elementaranalyse die nachstehenden Werthe:

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.
Gef. » 80.89, 81.10, » 10.40, 10.41.

Es zeigt die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter 11 mm Druck . . .	123—124°.
» » 17 » » . . .	134—136°.
Volumgewicht bei 20°	0.932.
Brechungsindex n_D	1.4980.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{13}H_{20}O$ $\frac{}{2}$	59.24.
Gef.	60.38.

Der Geruch des reinen α-Jonons ist von dem bekannten Geruch des gewöhnlichen Jonons, welches zumal aus α-Jonon besteht, nicht zu unterscheiden. Verglichen mit dem nahezu übereinstimmenden Geruch des β-Jonons lässt sich Folgendes constatiren: Im concentrirten Zustande ist der Geruch des α-Jonons wie der des β-Jonons und Irons scharf und herbe. Die frisch aus dem krystallisirten Oxim abgeschiedenen Präparate nehmen den bekannten Cedernholzgeruch der Jononpräparate etwas langsamer, als das aus dem Semicarbazon abgespaltene β-Jonon an. Der Cedernholzgeruch stellt sich aber auch bei den α-Jononpräparaten nach einiger Zeit ein. Im verdünnten Zustande riecht α-Jonon etwas voller und süsser nach frischen Veilchen, als das β-Jonon.

α-Jononsemicarbazon, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$, in üblicher Weise [1]) aus α-Jonon hergestellt, zeigt mit dem früher [2]) aus gewöhnlichem Jonon bereiteten Semicarbazon, das möglicher Weise mit kleinen Mengen von β-Jononsemicarbazon verunreinigt war, nahezu überein-

[1]) Siehe diese Berichte 28, 1754. [2]) loc. cit.

stimmende Eigenschaften. Es lässt sich aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn oder auch aus warmem Ligroïn allein umkrystallisiren. Es ist indessen in Ligroïn löslicher, als das β-Jononsemicarbazon. Dagegen krystallisirt es aus alkoholischer Lösung im Gegensatz zu dem β-Jononsemicarbazon auch bei starkem, anhaltendem Abkühlen nicht aus. Der Schmelzpunkt des reinen α-Jononsemicarbazons liegt bei 107—108°, während früher für den Schmelzpunkt des aus gewöhnlichem Jonon dargestellten Semicarbazons 109—110° angegeben worden ist. Die Verbindung ist bereits früher[1]) analysirt.

α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon, $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$, zeigt die früher[2]) angegebenen Eigenschaften. Das *p*-Bromphenylhydrazon des β-Jonons ist in Eisessig leichter löslich, als das α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon, weshalb bei Anstellung der *p*-Bromphenylhydrazinprobe mit gewöhnlichem Jonon immer zunächst α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon erhalten wird. Wenn man die eisessigsaure Lösung des gewöhnlichen Jonons mit *p*-Bromphenylhydrazin und nach einiger Zeit mit wenig Wasser versetzt, so fällt zuerst α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon und sodann β-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon in fester Form aus, von denen etwa mitgefälltes öliges Pseudojonon-*p*-bromphenylhydrazon durch Auswaschen mit wenig concentrirter Essigsäure und Absaugen auf einem porösen Thonscherben getrennt werden kann. Das Gewicht der erhaltenen festen *p*-Bromphenylhydrazone giebt annähernd den Gehalt des untersuchten Jonons an α- und β-Jonon an.

Das reine α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon lässt sich aus Eisessig, Methyl- oder Aethyl-Alkohol leicht umkrystallisiren. Es wird dabei in den in der vorgedruckten Abhandlung beschriebenen, charakteristischen Krystallformen erhalten. Das reine α-Jonon-*p*-bromphenylhydrazon erweicht um 135°, um scharf bei 142—143° zusammenzuschmelzen.

Die Verbindung ist bereits früher analysirt worden.

α-Jononoxim, $C_{13}H_{20}:N.OH$, ist schon in dieser Mittheilung beschrieben.

Wenn man das krystallisirte α-Jononoxim genau ebenso mit Chloressigsäure und Kaliumhydrat behandelt, wie das früher für das ölige β-Jononoxim angegeben ist, so erhält man die α-Jononoximessigsäure, $C_{13}H_{20}:N.O.CH_2.CO_2H$, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn vom Sdp. 65—75° bei 98—99° schmilzt.

$C_{15}H_{23}NO_3$. Ber. C 67.92, H 8.68.
Gef. » 68.30, » 9.14.

Das in üblicher Weise dargestellte α-Jononhydrazon $C_{13}H_{20}:N.N:C_{13}H_{20}$ schmilzt bei 99°.

---

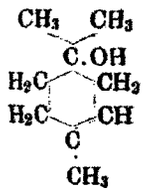
[1]) Diese Berichte 28, 1755. [2]) loc. cit.

$C_{26}H_{40}N_2$. Ber. C 82.12, H 10.51.
Gef. » 82.38, » 10.78.

Directer Abbau des α-Jonons.

Das gewöhnliche Jonon besteht überwiegend aus α-Jonon.

Der directe Abbau des gewöhnlichen Jonons ist in der vorgedruckten Abhandlung beschrieben. Der Abbau des β-Jonons erfolgt, wie schon angeführt wurde, genau in derselben Weise und gestaltet sich noch glatter, als der des gewöhnlichen Jonons. Auch bei dem Abbau des reinen α-Jonons, für welchen bislang noch nicht sehr erhebliche Mengen verwandt werden konnten, sind als Producte *as*-α-Dimethylglutarsäure und *as*-Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen worden. Dagegen hat die scharfe Charakterisirung der ersten Abbauproducte des α-Jonons noch Schwierigkeiten geboten, was bei den zu diesen Versuchen bisher angewandten Mengen leicht erklärlich ist. Ich betone aber besonders, dass andere Abbauproducte, als die aus gewöhnlichem Jonon oder β-Jonon erhaltenen, nicht aufgetreten sind. Genau analoge Erfahrungen macht man bei dem Abbau des Terpineols,



Dasselbe existirt bekanntlich im festen krystallisirten Zustande und als Oel, von welchem gewisse Antheile nicht zur Krystallisation zu bringen sind.

Das flüssige Terpineol riecht wie das α-Jonon blumenartiger, als das feste Terpineol bezw. das β-Jonon.

Die chemischen Umwandlungen des festen Terpineols, z. B. in Trioxyhexahydrocymol, vollziehen sich glatter, als bei dem flüssigen Terpineol. Genau analoge Gradunterschiede machen sich bei dem Abbau der beiden Spielarten des Jonons, des α- und β-Jonons, bemerklich.

Jonen aus α-Jonon.

Bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure[1]) liefert reines α-Jonon genau dasselbe Jonen wie β-Jonon oder gewöhnliches Jonon. Das Jonen aus α-Jonon zeigte die nachfolgenden Eigenschaften, welche ich mit den Eigenschaften des Jonens aus β-Jonon und gewöhnlichem Jonon zusammenstelle.

[1]) Siehe diese Berichte 26, 2682.

Jonen

	1) aus α-Jonon	2) aus β-Jonon	3) aus gewöhnlichem Jonon
Siedepunkt	unter 11 mm bei 108—110°	unter 14 mm bei 112—115°	unter 10 mm bei 106—107°
Volumgewicht bei 20°	0.937	0.936	0.9388
Brechungsindex $[n]_D$	1.527	1.5274	1.5244

Ebenso wie bei dem aus β-Jonon dargestellten Jonen wurde auch bei dem aus α-Jonon erhaltenen Jonen bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung bei gewöhnlicher Temperatur zunächst die Bildung von der bei 140—145° schmelzenden Jonegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{18}O_7$, als Zwischenproduct, und bei stärkerer Oxydation die Bildung von Joniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, als Endproduct festgestellt.

Reines α-Jonon wird in β-Jonon umgewandelt, wenn man darauf concentrirte Schwefelsäure in der für die Darstellung von β-Jonon aus gewöhnlichem Jonon beschriebenen Weise einwirken lässt. Das aus α-Jonon erhaltene β-Jonon wurde durch Ueberführung in das bei 148° schmelzende β-Jononsemicarbazon als solches charakterisirt.

Umgekehrt, aber ungleich schwieriger und unter starker Verharzung und Bildung erheblicher Mengen von Nebenproducten, lässt sich das β-Jonon durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in α-Jonon zurückverwandeln. Das α-Jonon wurde in dem in einem starken Dampfstrom überdestillirten Reactionsproduct durch die p-Bromphenylhydrazinprobe nachgewiesen.

Um die Unterschiede zwischen reinem α-Jonon, β-Jonon und gewöhnlichem, aus α-Jonon und β-Jonon bestehendem Jonon scharf zu kennzeichnen, stellen wir hierunter nochmals ihre physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte einiger ihrer Derivate zusammen[1]):

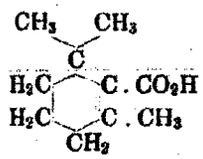
	α-Jonon	β-Jonon	Gewöhnliches Jonon
Siedepunkt unter 18 mm Druck	—	140°	—
» » 17 » »	134—136°	—	—
» » 14.5 » »	—	134.5—135.5°	—
» » 12 » »	—	—	126—128°
» » 11 » »	123—124°	—	—
» » 10 » »	—	127—128.5°	—
Volumgewicht bei 20°	0.932	0.946	0.9351
Brechungsindex n_D	1.4980	1.521	1.507
Oxim, Schmelzpunkt	89—90°	ölig	89—90°
Oximessigsäure	98—99°	103°	103°
Semicarbazon	107—108°	148°	109—110°
p-Bromphenylhydrazon	142—143°	115—116°	142—143°
Hydrazon, $C_{13}H_{20}:N_2:C_{13}H_{20}$	99°	104—105°	—

[1]) Anmerkung. Die obige Tabelle veranlasst mich noch zu folgender Bemerkung: Will man unter vermindertem Druck annähernd richtige Siede-

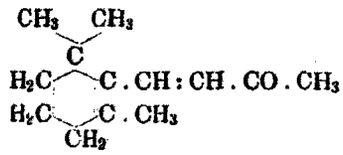
Aus den angeführten Umwandlungen von α- in β- und von β- in α-Jonon, sowie aus den beschriebenen Versuchen, welche mit reinem α-Jonon angestellt worden sind, ergiebt sich von Neuem, dass α- und β-Jonon nur Spielarten des Jonons und structuridentische chemische Verbindungen sind, deren Verschiedenheiten, wie schon einmal bemerkt wurde, vielleicht auf eine verschiedene räumliche Lagerung der Seitenkette des Jonons, $CH:CH.CO.CH_3$, im Verhältniss zum Jononring zurückzuführen sind.

Trotz alledem will ich diese Schlussfolgerung nicht ganz ohne Vorbehalt machen:

Der von R. Schmidt und mir geführte Nachweis[1]), dass der Isogeraniumsäure die Formel:



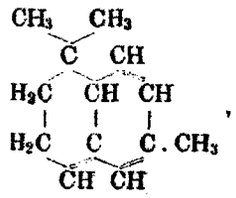
zukommt, fordert immer wieder dazu auf, für die eine der beiden Spielarten des Jonons die analoge Formel:



in's Auge zu fassen.

Der Abbau des β-Jonons verläuft so glatt, dass an der Formel desselben nicht zu rütteln ist.

Da α-Jonon unter der Einwirkung von starken Säuren in β-Jonon übergeht, so würde nicht ausgeschlossen sein, dass α- und β-Jonon das nämliche, sich eigentlich von β-Jonon ableitende Jonen,

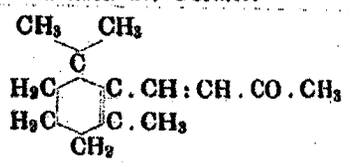


lieferten, auch wenn dem α-Jonon die obige Formel zukäme.

punkte beobachten, so ist es nothwendig, das Uebersieden nicht zu rasch vorzunehmen. Destillirt man zu schnell, so herrscht im Siedegefäss ein grösserer Druck, als das vor dem Recipienten angebrachte Manometer anzeigt. Unter dieser Bedingung wird der Siedepunkt stets zu hoch gefunden.

[1]) Siehe die folgende Mittheilung.

Der directe Abbau von α- und β-Jonon hat aber bisher nicht die geringsten Anhaltspunkte dafür ergeben, dass die doppelte Bindung in den beiden Spielarten des Jonons sich an verschiedenen Stellen befinde. Wäre α-Jonon nach der Formel:



zusammengesetzt, so müssten daraus bei vorsichtig geleitetem Abbau, ebenso wie aus Isogeraniumsäure, Isogeronsäure und *as*-α-Dimethyladipinsäure zu erhalten sein, deren Auffindung unter den Oxydationsproducten des α-Jonons besondere Schwierigkeiten nicht bieten würde und bis jetzt in keinem Falle gelungen ist.

Die Versuche werden fortgesetzt, um die Ursache der Verschiedenheit beider Spielarten des Jonons zu ergründen. Trotz dem soeben geschilderten Sachverhalt soll namentlich nochmals eine grössere Menge reinen α-Jonons abgebaut werden, damit die Producte des Abbaus von Neuem nach Isogeronsäure und *as*-α-Dimethyladipinsäure durchsucht werden können.

153. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Constitution der Isogeraniumsäure (cyclischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril.

(Eingegangen am 6. April.)

Fr. W. Semmler und der Eine von uns[1]) haben zuerst nachgewiesen, dass unter der Einwirkung von Säuren nicht nur, wie Tiemann und Krüger gezeigt, Pseudojonon eine Verbindung mit einem geschlossenen Atomring (Jonon) liefert, sondern dass unter diesen Bedingungen auch andere Glieder der Citralreihe in cyclische Verbindungen übergeführt werden. Die für die Isogeraniumsäure, das Isogeraniumsäurenitril und das Isogeraniolen[2]) früher angenommenen Constitutionsformeln kommen nicht mehr in Betracht, seitdem der Nachweis geführt worden ist, dass der Geraniumsäure die Formel:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:CH.CO_2H,$$

zukommt.

[1]) Diese Berichte 26, 2726; siehe auch D. R.-P. 75062.

[2]) Siehe diese Berichte 26, 2725—2726.

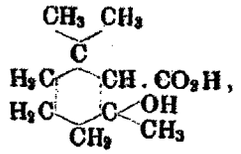
Aus dem von uns[1]) nachgewiesenen Uebergang von Linalool und Geraniol in Terpinhydrat beim Schütteln dieser Alkohole mit verdünnter Schwefelsäure folgt, dass die erste Wirkung der verdünnten Säuren auf die aliphatischen Terpenverbindungen darin besteht, die darin vorhandenen doppelten Bindungen durch Anlagerung der Elemente des Wassers bezw. einer Säure aufzuheben und dass die Hydroxylgruppen sich dabei mit Vorliebe an die Kohlenstoffatome begeben, welche Methylgruppen tragen.

Dem durch Hydrolyse der Geraniumsäure erhaltenen Product wird demnach die Formel:

$$(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH).CH_2.CO_2H,$$

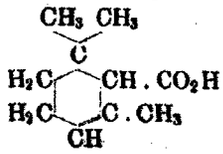
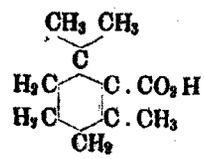
zukommen. Die cyclischen Citralverbindungen enthalten, wie inzwischen wiederholt nachgewiesen worden ist, als Glied des darin vorhandenen Atomringes die Gruppe $(CH_3)_2C$.

Der Ringschluss der hydrolysirten Geraniumsäure muss demnach zunächst im Sinne der Formel:



erfolgen.

Aus dem noch eine Hydroxylgruppe enthaltenden ringförmigen Gebilde kann Wasser sich nach zwei verschiedenen Richtungen abspalten, wie es die folgenden beiden Formeln:

I.  und II. 

ersehen lassen.

Durch das Experiment war zu entscheiden, ob der Isogeraniumsäure analog dem Jonon die Formel I oder aber die Formel II zukommt.

Fr. W. Semmler und der Eine von uns[2]) haben dargethan, dass die Isogeraniumsäure durch verdünnte Chamäleonlösung in eine Dioxydihydroisogeraniumsäure übergeführt wird. Diese ist, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, in ein Oxylacton oder ein ungesättigtes Lacton nicht umzuwandeln. Wäre das der Fall, so dürfte man alsbald die Formel I für die Isogeraniumsäure in Betracht ziehen. Aus dem Nichteintreten der Lactonbildung ist aber kein

[1]) Diese Berichte 28, 2137. [2]) Diese Berichte 26, 2726.

Schluss auf die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Molekül der Isogeraniumsäure zu ziehen, weil es eine ganze Anzahl von cyclischen Oxysäuren und Dioxysäuren giebt, welche kein Lacton bilden, obschon eine Hydroxylgruppe darin zu der Carboxylgruppe in der γ- oder δ-Beziehung steht. Der Grund des Nichteintretens der Lactonbildung dürfte in allen diesen Fällen darin zu suchen sein, dass Carboxyl und Hydroxyl sich in Cis-trans-Stellung zu einander befinden.

Bei der erläuterten Sachlage waren weitere Versuche zur Feststellung der Constitution der Isogeraniumsäure erforderlich.

Isogeronsäure (Dimethyl-2-heptanon-6-säure),

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{(CH_3)_2}{C} . CO_2H$$

Wenn man, ohne diesoeben erwähnte Dioxydihydroisogeraniumsäure zu isoliren, die mit einer zur Bildung dieser Säure ausreichenden Menge Kaliumpermanganat unter Eiskühlung oxydirte Lösung von Isogeraniumsäure allmählich mit Chromsäure (auf 1 Mol. Isogeraniumsäure 2 Mol. CrO_3) und Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so ist nach Verlauf von etwa einer Stunde die Reduction der Chromsäure nahezu beendigt. Man zerstört die überschüssige Chromsäure durch Natriumbisulfit, äthert aus und setzt die erhaltene, ölige, organische Säure mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat an. Es scheidet sich dabei bald eine Semicarbazonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_2 : N.NH.CO.NH_2$ aus, welche sich als verschieden von der erwarteten, beim Abbau des Jonons erhaltenen, procentisch gleich zusammengesetzten Semicarbazonsäure erwiesen hat.

Die neue Semicarbazonsäure, welche wir als Isogeronsemicarbazonsäure bezeichnen, ist nahezu unlöslich in Essigester und krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in Blättchen, welche bei 198° schmelzen.

$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 52.40, H 8.30, N 18.34.
Gef. » 51.91, 51.92, » 8.46, 8.31, » 18.47.

Das Semicarbazonderivat der Isogeronsäure ist durch Säuren schwieriger spaltbar, als das entsprechende Derivat der Geronsäure. Man muss die alkoholische Lösung etwa dreissig Minuten mit verdünnter Schwefelsäure kochen, um die Isogeronsäure daraus abzuspalten. Diese bildet ein dickflüssiges, farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether unschwer lösliches Oel.

as.-α-Dimethyladipinsäure (Dimethyl-2-hexandisäure),

$$HO_2C . H_2C . H_2C . H_2C . \underset{(CH_3)_2}{C} . CO_2H$$

Wenn man die wässrige Lösung von isogeronsaurem Natrium mit einer alkalischen Bromlösung versetzt, so scheidet sich alsbald

Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff aus. Man filtrirt davon ab, zerstört überschüssiges unterbromigsaures Natrium durch Natriumbisulfit, säuert an und zieht mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdampfen eine feste Säure von der Formel $C_8H_{14}O_4$, welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigester, aber nicht in Ligroïn löst, und durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, bei 87° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Dieselbe ist der aus Jonon dargestellten *as.*-β-Dimethyladipinsäure ausserordentlich ähnlich, krystallisirt aber leichter, als die letztere. Beide Säuren schmelzen bei 87° und sind trotzdem durch die Schmelzprobe unschwer als verschiedene chemische Individuen zu kennzeichnen. Wenn man nämlich Proben der beiden Säuren in völlig reinem Zustande mit einander mischt und das Gemisch umkrystallisirt, so erhält man Krystallisationen, welche nicht mehr bei 87°, sondern unscharf zwischen 68—73° schmelzen, ein sicherer Beweis, dass in dem Gemisch zwei verschiedene Säuren enthalten sind.

Analyse der *as.*-α-Dimethyladipinsäure.

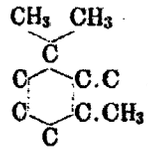
$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.17, H 8.05.
Gef. » 54.74, » 8.25.

Das Silbersalz ist in siedendem Wasser ziemlich löslich und beständig.

Silberbestimmung. $C_8H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 55.67. Gef. Ag 55.46.

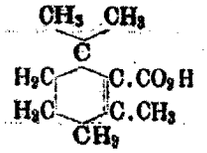
Die Formel der *as.* β-Dimethyladipinsäure ergiebt sich in der früher erläuterten Weise aus ihrer Bildung aus Jonon.

Die aus Isogeronsäure entstehende *as.*-α-Dimethyladipinsäure giebt, mit Acetylchlorid behandelt, kein Anhydrid, welches eine Anilsäure oder ein Anil liefert; sie wird dadurch als ein Abkömmling der Adipinsäure charakterisirt. Die Anordnung der Atome, im Ring der Isogeraniumsäure, ergiebt sich mit aller Sicherheit aus ihrer Bildung aus Geraniumsäure und entspricht dem Schema:

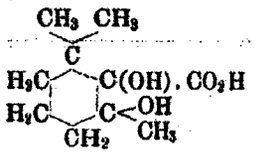


Nur zwei isomere Dimethyladipinsäuren können, je nachdem der Ring sich an der einen oder anderen Stelle öffnet, bei dieser Anordnung der Atome entstehen: eine asymmetrisch in der α- oder eine asymmetrisch in der β-Stellung dimethylirte Adipinsäure. Da sich aus Jonon nun die asymmetrisch β-dimethylirte Adipinsäure bildet, muss die aus Isogeraniumsäure erhaltene Säure die asymmetrisch α-dimethylirte Adipinsäure sein, und demnach die doppelte Bindung im Ring der Isogeraniumsäure sich zwischen dem die Carboxylgruppe

tragenden und dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom des Ringes befinden. Der Isogeraniumsäure kommt demnach die Formel:



zu; sie ist im Sinne der neueren Nomenclatur hinfort als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexen-6-methylsäure-6 zu bezeichnen. Aus dieser Formel ergiebt sich unmittelbar auch die oben angeführte Formel der Isogeronsäure. Die von Semmler und mir dargestellte Dioxydihydroisogeraniumsäure ist demnach nach der Formel:



zusammengesetzt und als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexandiol-1.6-methylsäure-6 zu bezeichnen. Bei dieser Constitution ist es leicht erklärlich, dass die Dioxydihydroisogeraniumsäure ein Lacton nicht bildet, denn keines ihrer Alkoholhydroxyle steht zu der Carboxylgruppe in γ- oder δ-Beziehung.

Die weiteren Abbauproducte der Isogeraniumsäure stehen mit dieser Auffassung vollkommen im Einklang. Wenn man Isogeraniumsäure oder Dioxydihydroisogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, das erhaltene Säuregemisch durch Kochen mit Kalk von Oxalsäure befreit, aus den dadurch entstandenen löslichen Calciumsalzen wieder in Freiheit setzt und alsdann mit Kupferacetatlösung kocht, so scheidet sich *as.*-α-dimethylglutarsaures Kupfer als unlöslicher Niederschlag ab. Das Filtrat wird behufs Entfernung kleiner Mengen darin vorhandener Isogeronsäure ausgeäthert, mit Schwefelsäure stark angesäuert und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten *as.*-α-Dimethylbernsteinsäure.

as.-α-**Dimethylglutarsäure** (Dimethyl-2-pentandisäure),

$$HO_2C\,.\,\underset{\underset{(CH_3)_2}{|}}{C}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2H$$

Die aus dem Kupferniederschlage in Freiheit gesetzte Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn bei 85° und wurde ferner als solche durch Umwandlung in die bei 143° schmelzende *as.*-α-Dimethylglutaranilsäure charakterisirt.

Analyse der Anilsäure: $C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 65.96, H 7.23.
Gef. » 65.99, » 7.46.

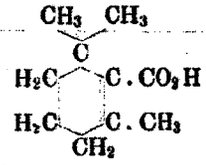
as.-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure).

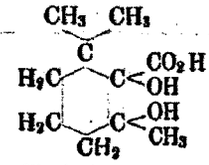
$$HO_2C.\underset{(CH_3)_2}{C}.CH_2.CO_2H$$

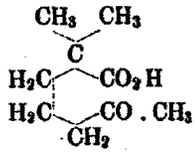
Die erhaltene *as.*-Dimethylbernsteinsäure schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 141—142° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

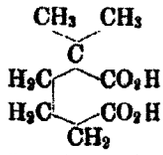
$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.23, H 6.85.
Gef. » 49.03, » 7.01.

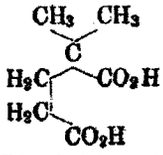
Wir stellen hierunter die Formeln der Isogeraniumsäure mit denen der Dioxydihydroisogeraniumsäure und ihrer Abbauproducte zusammen:

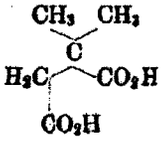

Isogeraniumsäure


Dioxydihydroisogeraniumsäure


Isogeronsäure


as.-*α*-Dimethyladipinsäure


as.-*α*-Dimethylglutarsäure


as.-Dimethylbernsteinsäure

Da die Lage der doppelten Bindung in den im Uebrigen gleich constituirten Ringen des Jonons und der Isogeraniumsäure nicht gleichartig ist, so kann die Stelle, an welcher sich die doppelte Bindung befindet, auch für die anderen cyclischen Glieder der Citralreihe nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden.

Isogeraniumsäurenitril.

Mit dem von Fr. W. Semmler und dem Einen von uns[1]) hergestellten cyclischen Geraniumsäurenitril haben sich auch Barbier und Bouveault[2]) beschäftigt. Sie beklagen sich darüber, nach den An-

[1]) Diese Berichte 26, 2727. [2]) Bull. soc. chim. [1896] 15, 1002.

gaben der soeben citirten Mittheilung keine Ausbeuten erhalten zu haben. Wir lassen behufs Darstellung des cyclischen Nitrils unter stetem Umrühren aliphatisches Geraniumsäurenitril langsam in 70-procentige Schwefelsäure fliessen, schütteln damit noch einige Zeit und unterstützen die Reaction durch gelindes Erwärmen. Das Reactionsgemisch wird auf Eis oder in kaltes Wasser gegossen, worauf man das gebildete Isogeraniumsäurenitril im Dampfstrom destillirt, um es von Verunreinigungen zu trennen, welche Siedepunktsverzögerungen veranlassen. Unter diesen Umständen ergeben sich sehr befriedigende Ausbeuten an Isogeraniumsäurenitril.

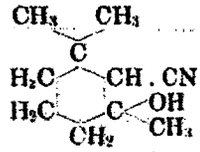
Semmler und der Eine von uns haben den Siedepunkt des Isogeraniumsäurenitrils unter 10 mm Druck früher bei 87—88° beobachtet. Barbier und Bouveault geben den Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 97° an. Auch wir haben oft einen etwas höher als 87—88°, nämlich um 90° liegenden Siedepunkt des Isogeraniumsäurenitrils unter 10 mm Druck beobachtet, was unseres Erachtens leicht erklärlich ist. Der Bildung cyclischer Verbindungen der Citralreihe aus den entsprechenden aliphatischen Verbindungen geht immer, wie mehrfach erläutert worden ist, eine mindestens partielle Hydrolyse der aliphatischen Verbindungen voraus. Auch Barbier und Bouveault haben diesen Thatbestand constatirt und ein durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser an das Geraniumsäurenitril entstandenes aliphatisches Additionsproduct isolirt, welches ein unter 10 mm Druck bei 152° siedendes Oel darstellt. Aus den Producten der Hydrolyse des aliphatischen Geraniumsäurenitrils entsteht durch Wasserabspaltung das cyclische Isogeraniumsäurenitril. Diesem haften leicht gewisse Mengen der Zwischenproducte an, welche seinen Siedepunkt erhöhen.

Wenn man die höher siedende Fraction des rohen Isogeraniumsäurenitrils, welche unter 10 mm Druck zwischen 95—130° übergeht, abkühlt, so erstarrt sie zum Theil krystallinisch. Die abgesogene, mit wenig kaltem Ligroïn gewaschene und aus siedendem Ligroïn umkrystallisirte Verbindung bildet blendend weisse Blättchen, welche bei 118° schmelzen. Sie ist durch Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung des Isogeraniumsäurenitrils entstanden, also nach der Formel $C_{10}H_{17}NO$ zusammengesetzt; denn sie wird, mit alkoholischem Kali einige Zeit gekocht, quantitativ in Isogeraniumsäurenitril zurück verwandelt.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.58, » 10.29, » 8.60.

Es ist bemerkenswerth, dass auch die doppelte Bindung in einer cyclischen Terpenverbindung, wie dem Isogeraniumsäurenitril, unter der Einwirkung von stärkeren Säuren Wasser addirt. Die dabei

entstehende Verbindung ist völlig gesättigt, sie nimmt in Eisessiglösung kein Brom mehr auf, es dürfte ihr demnach die Formel:



zukommen. Barbier und Bouveault haben das nämliche, durch Anfügung von Wasser an das Isogeraniumsäurenitril entstandene Product in kleinen Mengen erhalten. Wenn man das aliphatische Geraniumsäurenitril mit 65—70-procentiger Schwefelsäure in der Kälte reagiren lässt und das Reactionsproduct im Dampfstrom übertreibt, ist es nicht schwer, mindestens 10 pCt. des aliphatischen Geraniumsäurenitrils in die bei 118° schmelzende Verbindung umzuwandeln.

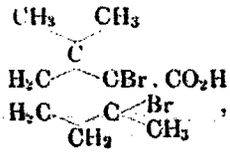
In der Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Terpene besitzt man allerdings kein absolut zuverlässiges Mittel, um die Frage nach der Anzahl der darin vorhandenen doppelten Bindungen zu entscheiden.

Es unterliegt nicht dem mindesten Zweifel, dass das aliphatische Geraniumsäurenitril zwei doppelte Bindungen enthält; und doch werden von demselben z. B. in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Es wurden z. B. zur Bromirung von aliphatischem Geraniumsäurenitril bis zum Auftreten der Bromfärbung 105.82 pCt. Brom verbraucht, während theoretisch bei Addition von zwei Atomen Brom 107.38 pCt. Brom erforderlich sind.

Das Isogeraniumsäurenitril verhält sich sogar gegen Brom beinahe wie eine gesättigte Verbindung; es nimmt in seinen Lösungen nur ausserordentlich langsam Brom auf.

Aus der Isogeraniumsäure haben Semmler und der Eine von uns[1]) ein Dibromid, die bei 121° schmelzende Dibromdihydroisogeraniumsäure,



in Chloroformlösung dargestellt; aber auch in diesem Falle geht die Bromaddition ausserordentlich langsam von Statten.

Isogeraniumsäurenitril enthält die Cyangruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches im Ring zwischen einem dimethylirten und einem monomethylirten Kohlenstoffatom steht. Dass solche cyclische Nitrile

[1]) Diese Berichte 26, 2726.

sich ausserordentlich schwierig verseifen lassen, ist seit langer Zeit bekannt. So giebt z. B. A. W. v. Hofmann[1]) schon im Jahre 1885 an, dass er vergeblich versucht habe, aus dem Pentamethylbenzonitril durch Verseifen die zugehörige Säure darzustellen, welche erst später von O. Jacobsen[2]) durch Einwirkung von Harnstoffchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Pentamethylbenzol gewonnen und in das Nitril A. W. v. Hofmann's umgewandelt worden ist. Aehnliche Verhältnisse sind von Victor Meyer und seinen Schülern später vielfach beobachtet und methodisch studirt worden.

Bereits Fr. W. Semmler und der Eine von uns haben constatirt[3]), dass das Isogeraniumsäurenitril sich schwer verseifen lässt. Um die Verseifung desselben zu beschleunigen, haben wir diese Verbindung mehrere Tage mit wasserhaltigem Kaliumhydrat auf 160° erhitzt und sie dadurch zu 30—40 pCt. in ein bei 201° schmelzendes Amid umgewandelt, dem wir unter anderen Producten auch begegnet sind, als wir das aliphatische Nitril lange Zeit mit 50—60-procentiger Schwefelsäure behandelten. Das betreffende Amid ist von uns aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt und dadurch in langen weissen Nadeln erhalten worden.

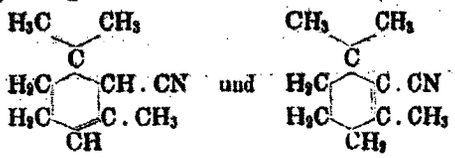
$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 72.06, » 10.24, » 8.57.

Das Amid ist ausserordentlich schwer weiter verseifbar; aber diese Thatsache ist bei der Stellung der Gruppe $CO.NH_2$ in seinem Molekül durchaus nicht auffällig. Man begegnet der schwierigen Veränderlichkeit des Atomcomplexes, welcher an dem mittleren, zwischen dem monomethylirten und dimethylirten Kohlenstoffatom im Ring stehenden Kohlenstoffatome haftet, immer wieder. So lässt sich zum Beispiel die Isogeraniumsäure mittels der gewöhnlichen Methoden nicht verestern, und man muss den aliphatischen Geraniumsäureester durch Säuren invertiren, um zu der cyclischen Verbindung zu gelangen.

Dass Isogeraniumsäurenitril schliesslich doch verseifbar ist, haben auch Barbier und Bouveault[4]) festgestellt. Sie haben dabei eine unseres Erachtens sehr interessante Beobachtung gemacht. Sie haben nämlich dargethan, dass unter der bei 170° unter Druck erfolgenden Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Isogeraniumsäurenitril zwei isomere Isogeraniumsäureamide entstehen, von denen das eine leicht löslich in Aether und Benzol ist, unter 10 mm bei 208° siedet und bei 121° schmilzt, während das zweite von diesen Lösungsmitteln weniger aufgenommen wird, bei 202° schmilzt, also mit dem von uns gewonnenen Amid identisch ist, und unter 10 mm bei 165° leicht sublimirt.

[1]) Diese Berichte 18, 1825.
[2]) Diese Berichte 22, 1219.
[3]) Diese Berichte 26, 2727.
[4]) loc. cit.

Diese beiden isomeren Amide weisen sehr bestimmt darauf hin, dass in dem flüssigen Isogeraniumsäurenitril ein Gemenge der beiden Nitrile:



vorliegt; denn in diesem Falle kann eine Raumisomerie in der Seitenkette, wie bei den beiden Spielarten des Jonons, nicht in Betracht kommen. Wir gedenken diese beiden Amide eingehend zu untersuchen, um auch auf diesem Wege weiteren Einblick in die Isomerieverhältnisse der cyclischen Citralabkömmlinge zu erlangen. Barbier und Bouveault[1]) haben bereits gezeigt, dass Isogeraniumsäurenitril bei der Oxydation *as.*-*α*-Dimethylglutarsäure und *as.*-Dimethylbernsteinsäure liefert. Das Auftreten dieser beiden Verbindungen ist aber für die Entscheidung der soeben angeregten Frage ohne Bedeutung.

Berlin und Holzminden, im April 1898.

154. P. Jacobson und Andrew Turnbull: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. VIII.

(Mitgetheilt von P. Jacobson.)

[Eingeg. am 13. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

An die Auffindung der Semidin-Umlagerung beim Benzol-azophenetol[2]) schloss sich eine systematische Untersuchung[3]) über das Verhalten der Homologen und Aethoxyl-Derivate des Benzol-azophenetols bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure an. Ein Ergebniss derselben fasste ich in dem Satze[4]) zusammen:

»Die Gegenwart eines zur Azogruppe orthoständigen Methyls »oder Aethoxyls im Molekül eines Azophenoläthers bedingt eine »Erschwerung[5]) der Orthosemidin-Umlagerung.«

---

[1]) Diese Berichte 26, 2727.

[2]) P. Jacobson (mit W. Fischer, C. Fortsch, F. Henrich, J. Klein), diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 689 (1893).

[3]) P. Jacobson, diese Berichte 26, 700 (1893): Ann. d. Chem. 287, 98 (1895).

[4]) Ann. d. Chem. 287, 115.

[5]) Anmerkung: Nach den bisher mitgetheilten Versuchen schien es, dass in gewissen Fällen (vgl. No. 3, 4, 12, 13 und 16 in der Tabelle No. 1, Ann. d. Chem. 287, S. 106—109) durch den Orthosubstituenten die Orthosemidin-Bildung nicht nur erschwert, sondern völlig verhindert wird. Neuere

Man hätte hiernach erwarten können, dass die den genannten Substituenten — CH_3 und $O.C_2H_5$ — zukommende Wirkung auch von einem zweiten Benzolkern ausgeübt wird, welcher sich an der entsprechenden Stelle anfügt, dass mithin auch beim Benzol-azo-α-naphtoläthyläther:

die Orthosemidin-Bildung zurückgedrängt wird[1]).

Versuche betreffs der Fälle No. 3 und 4 — Benzol-azo-*m*-kresetol und *o*-Toluol-azo-phenetol — haben mir indess gezeigt, dass auch hier Orthosemidine — und zwar in gar nicht unbeträchtlichen Mengen — gebildet werden. Auf ihre Abwesenheit bezw. die Gegenwart nur sehr geringer Mengen war früher daraus geschlossen, dass die rohe Umlagerungsbase beim Behandeln einer Probe ihrer salzsauren Lösung mit Nitrit eine klare oder nur sehr wenig getrübte Lösung lieferte (vgl. Ann. d. Chem. 287, S. 144, 160, 170); im Vertrauen auf diese Reaction — welche durch Controllversuche am Gemisch des *o*-Semidins aus Benzol-azo-phenetol und des *p*-Semidins aus *o*'-Toluol-azo-phenetol geprüft worden war — wurde in jenen Fällen die »Ameisensäure-Trennung« (Ann. d. Chem. 287, S. 144) unterlassen. Ich habe nun aber neuerdings die Erfahrung gemacht, dass manche Orthosemidine im Gemisch mit Para-Semidinen bei der Nitritprobe ihre Anwesenheit nicht so rasch durch Trübung der diazotirten Lösung zu erkennen geben, vermuthlich weil sie nicht so prompt mit salpetriger Säure unter Aximidbildung reagiren. Es ist daher nothwendig, für die quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches stets die Ameisensäure-Trennung durchzuführen. Bei Benutzung derselben ergab sich für die Reduction des Benzol-azo-*m*-kresetols unter den »normalen Bedingungen« (Ann. 287, S. 105, 110) in zwei Versuchen das folgende Resultat:

	Orthosemidin:	Parasemidin:	Spaltung:
I.	28 pCt.	24 pCt.	45 pCt.
II.	27 »	21 »	49 »

während ein neuer Versuch am Benzol-azo-phenetol

Orthosemidin: 45 pCt., Parasemidin: 17 pCt., Spaltung: 29 pCt.

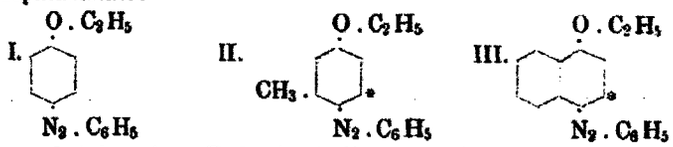
ergab. Auch diese neuen Zahlen zeigen mithin einen starken Rückgang des Orthosemidin-Betrages durch Einführung der orthoständigen Methylgruppe. Zu analogen Ergebnissen bin ich durch neue Versuche am *o*-Toluol-azo-phenetol gelangt, die zur Zeit von Hrn. Stud. Franz fortgeführt werden und später mitgetheilt werden sollen. Da in diesen beiden Fällen die oben angeführte Gesetzmässigkeit auch nach den neuen genaueren Versuchen bestehen blieb, wenn auch die Differenzen in den Zahlen gegenüber den ursprünglich zur Ableitung benutzten sehr viel geringer werden, so habe ich einstweilen geglaubt, von der Wiederholung der quantitativen Versuche für die Fälle Nr. 12, 13 und 16 noch Abstand nehmen zu dürfen.

[1]) Vgl. hierzu auch Victor Meyer, diese Berichte 28, 185 (1895).

Nun hat aber gerade an diesem Beispiel fast zu derselben Zeit, als ich mit W. Fischer am Benzol-azo-phenetol die neue Umlagerungsart der Hydrazo-Körper beobachtete, O. N. Witt mit Chr. Schmidt die Orthosemidin-Umlagerung festgestellt. Seine Untersuchungen[1]) zeigten, dass der Benzol-azo-α-naphtoläthyläther sehr reichlich ein Orthosemidin liefert, und ergaben keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass daneben überhaupt ein Parasemidin gebildet wird.

Freilich sind die Versuche Witt's mit meinen Versuchen nicht direct vergleichbar, da wir nicht die gleichen Reductions-Bedingungen anwendeten. Bei den quantitativ durchgeführten Versuchen verfuhr ich stets derart[2]), dass der Azokörper in alkoholischer Suspension allmählich in überschüssige salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen wurde; unter diesen Bedingungen wird also der durch Reduction des Azokörpers gebildete Hydrazokörper schon im Moment des Entstehens durch die Säure umgelagert. Witt reducirte zwar bei seinen ersten Versuchen auch mit salzsaurer Zinnchlorürlösung; später aber reducirte er den Azokörper zunächst mit Zinnchlorür allein ohne freie Salzsäure in alkoholischer Lösung und fügte erst, nachdem durch dieses Agens Entfärbung bewirkt — d. h. die Doppelstickstoff-Bindung aufgehoben — ist, freie Salzsäure hinzu.

Dass durch diese Verschiedenheit der Arbeitsweise der Reductionsverlauf wesentlich modificirt werden könnte, erschien recht wohl möglich. Es war daher wünschenswerth zu erfahren, wie die drei Azophenoläther:



unter gleichartigen Reductionsbedingungen sich verhalten. Die unten im ersten Abschnitt des experimentellen Theils mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass auch unter den Witt'schen Reductionsbedingungen beim Benzol-azo-*m*-kresetol (Formel II) gegenüber dem Benzol-azo-phenetol (Formel I) die Orthosemidin-Bildung erheblich zurückgedrängt wird, während beim Benzol-azo-α-naphtoläther (Formel III) die Neigung zur Orthosemidin-Bildung ungeschwächt besteht.

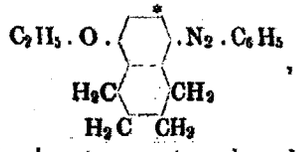
Zur Erklärung des der Orthosemidin-Bildung hinderlichen Einflusses, den die der Azogruppe benachbarte Methylgruppe ausübt, waren die räumlichen Verhältnisse der Moleküle herangezogen worden[3]). Im Sinne dieser Auffassung würde also nach jenen Beobachtungen die Methylgruppe ein räumliches Hinderniss der Orthosemidin-Bildung bedingen, der an derselben Stelle sich anschliessende Benzolkern dagegen

[1]) O. N. Witt (mit Chr. Schmidt und H. v. Helmolt, diese Berichte 25, 1013 (1892); 27, 2851 (1894). [2]) Ann. d. Chem. 287, 105.

[3]) Diese Berichte 26, 702. — Ann. d. Chem. 287, 121.

nicht. Es könnten z. B. durch die Methylgruppe die periodischen Bewegungen des benachbarten Stickstoffatoms bei Formel II so weit in der Richtung zu dem mit * bezeichneten Wasserstoffatom abgelenkt werden, dass bei relativ häufig eintretenden Configurationen die Auswechselung dieses Wasserstoffatoms gegen die Gruppe $NH.C_6H_5$ durch das sich davor lagernde Stickstoffatom gehindert wird; der Benzolkern aber (Formel III) würde das Stickstoffatom nicht soweit zu dem mit * bezeichnetem Wasserstoffatom drängen, dass der für die Orthosemidin-Bildung erforderliche Eintritt der $NH.C_6H_5$-Gruppe an Stelle des letzteren erschwert wird.

Nun wird wohl allgemein nach Baeyer's Vorgang[1]) angenommen, dass durch Hydrirung eine beträchtliche räumliche Erweiterung des Benzolringes stattfindet. Verknüpft man die obigen Erwägungen mit dieser Anschauung, so erschien die Frage interessant, wie sich der Benzol-azo-*ar.*-tetrahydro-*α*-naphtoläthyläther:

IV. 

verhalten würde. Man konnte erwarten, dass der durch Hydrirung erweiterte Benzolkern das Stickstoffatom weiter zu dem mit * bezeichneten Wasserstoffatom hinüberdrängen und den Austausch des letzteren daher wieder erschweren würde.

Die Versuche, welche durch diese Fragestellung angeregt wurden, sind im Folgenden beschrieben. Ihr Ergebniss entsprach der eben begründeten Vermuthung. Im Gegensatz zu dem Benzol-azo-*α*-naphtoläthyläther (Formel III), welcher reichlich ein Orthosemidin, aber kein Parasemidin liefert, entsteht unter den gleichen Reductionsbedingungen aus dem Benzol-azo-tetrahydronaphtoläthyläther (Formel IV) in erheblicher Menge ein Parasemidin, während der Betrag der Orthosemidin-Bildung stark vermindert wird.

Die Zahlen, welche das Verhalten der vier in Betracht kommenden Azophenoläther erkennen lassen, mögen zur besseren Uebersicht hier schon zusammengestellt werden.

	Orthosemidin	Parasemidin	Spaltung	Procente des Orthosemidins, bezogen auf die Gesammtmenge der Umlagerungs-Basen
I. Benzol-azo-phenetol . .	57 pCt.	13 pCt.	25 pCt.	81 pCt.
II. » » -*m*-kresetol .	32 »	32 »	32 »	50 »
III. » » -*α*-naphtoläthyläther	64 »	0	18 »	100 »
IV. Benzol-azo-*α*-tetrahydronaphtoläthyläther . . .	41 »	38 »	16 »	52 »

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 245, 126 (1888).

Man ersieht aus ihnen (vgl. namentlich die letzte Verticalspalte), dass der hydrirte Azonaphtoläther in seinem Verhalten wesentlich von dem unhydrirten abweicht, aber mit dem Benzol-azo-*m*-kresetol ziemlich übereinstimmt. Es ist dies ein neues Beispiel für jene allgemeine, von Bamberger erkannte und durch ein reiches Versuchsmaterial erläuterte Erscheinung, dass die in einem Kern völlig hydrirten Naphtalin-Derivate sich im Gegensatz zu den nicht hydrirten Naphtalin-Körpern den entsprechenden Abkömmlingen von Benzol-Homologen gleichartig verhalten.

Zugleich darf man wohl in diesem Befund eine neue Stütze für die sterische Deutung der Reactions-Erschwerung (bei der Semidin-Umlagerung und bei ähnlichen Fällen[1]) erblicken.

Die Versuche, die im Folgenden beschrieben sind, wurden — soweit sie das qualitative Verhalten des Benzol-azo-tetrahydronaphtoläthyläthers und die Charakterisirung der aus ihm entstehenden Reductionsproducte betreffen — von Hrn. Andrew Turnbull 1895 bis 1896 im Heidelberger Universitäts-Laboratorium ausgeführt[2]). Die quantitativen Versuche hat später im I. Berliner Universitäts-Laboratorium mein Assistent Hr. Dr. A. Steinbrenk durchgeführt, dem ich für seine sorgfältige Hülfe an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

I. Quantitative Versuche über das Verhalten des Benzol-azo-phenetols, Benzol-azo-*m*-kresetols und Benzol-azo-α-naphtoläthyläthers bei der Reduction unter den Witt'schen Bedingungen.

Die Reduction wurde in allen drei Fällen folgendermaassen ausgeführt[3]):

Zu einer Suspension von 5 g des Azophenoläthers in 10 ccm Alkohol wurden 9 g krystallisirtes Zinnchlorür auf einmal hinzugesetzt. Das sich von selbst erwärmende Gemisch wurde wiederholt durchgeschüttelt und dann, wenn von selbst keine Erwärmung mehr eintritt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, endlich noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Man liess dann abkühlen, fügte 40 ccm 12-procentiger Salzsäure hinzu und liess 2 Stunden stehen.

Die Analyse des Reductionsgemisches geschah in den Fällen A und B derart, dass man die entstandenen Basen durch Uebersättigen

[1]) Vgl. die Uebersicht in Ann. d. Chem. 287, 118. — Vgl. ferner Busch, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 373 (1895); 53, 414 (1896). — Paul, ebenda 54, 258 (1896). — Anschütz, diese Berichte 30, 221 (1897). — Bischoff, ebenda 2478, 2772. — Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627 (1898).

[2]) Ausführlichere Darstellung vgl. in der Dissertation desselben: Heidelberg 1897.

[3]) Vgl. O. N. Witt und v. Helmolt, diese Berichte 27, 2352 (1894).

mit Natronlauge, Ausäthern, Trocknen und Abdestilliren des Aethers zunächst insgesammt abschied, ihr Gemisch dann durch Vacuumdestillation in Spaltungsbasen und Umlagerungsbasen trennte und die letzteren endlich der »Ameisensäure-Trennung« unterwarf[1]). Bei der Ameisensäure-Trennung wurde nicht nur der basische Theil der Formylirungsproducte (Methenylverbindung des *o*-Semidins), sondern auch der nichtbasische Theil gewogen; letzterer wurde als Diformyl-Verbindung des *p*-Semidins in Rechnung gezogen[2]).

A. Benzol-azo-phenetol.

10 g Substanz lieferten 2.47 g Spaltungsbasen (Sdp. 90—105° bei 14 mm) und 7.21 g Umlagerungsbasen (Sdp. 222—230° unter 13 mm). — 2.0292 g des Umlagerungsbasen-Gemisches gaben 1.6691 g Methenylverbindung des *o*-Semidins und 0.5926 g Diformylverbindung des *p*-Semidins.

Gefunden: 57 pCt. *o*-Semidin, 13 pCt. *p*-Semidin, 25 pCt. Spaltung.

B. Benzol-azo-m-kresetol.

Versuch I: 10 g Substanz: 3.27 g Spaltungsbasen (Sdp. 80—150° unter 20 mm Druck) und 6.38 g Umlagerungsbasen (Sdp. 225—245° unter 20 mm Druck). — 2.0119 g Umlagerungsbasengemisch: 1.0334 g Methenylverbindung und 1.2060 g Diformylverbindung.

Versuch II: 10 g Substanz: 3.20 g Spaltungsbasen und 6.56 g Umlagerungsbasen. — 2.2597 g Umlagerungsbasengemisch: 1.1456 g Methenylverbindung und 1.4244 g Diformylverbindung.

Gefunden: I. 31 pCt. *o*-Semidin, 31 pCt. *p*-Semidin, 33 pCt. Spaltung.
» II. 32 » » 34 » » 32 » »

Das gleiche Verfahren der Analyse konnte leider für den

C. Benzol-azo-α-naphtoläthyläther

nicht befolgt werden, da die Umlagerungsbase selbst sowohl wie das Product der Einwirkung von Ameisensäure auf dieselbe in Aether (auch in Benzol) zu schwer löslich ist, um ausgeschüttelt werden zu können. Man musste sich in diesem Falle darauf beschränken, den Spaltungsbetrag durch Wasserdampf-Destillation[3]) zu bestimmen, das Orthosemidin[4]), soweit es sich als Chlorhydrat abschied, zu wägen und durch qualitative Reactionen zu zeigen, dass ein Parasemidin in irgend beträchtlicher Menge nicht vorhanden ist.

Versuch I: 5 g Substanz wurden in der oben angegebenen Weise reducirt; der in dem Reductionsgemisch gebildete Niederschlag wurde dann

[1]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 143—146. [2]) Ebenda S. 133.
[3]) Vgl. Ann. d. Chem. 287, 146.
[4]) Zur Charakteristik desselben sei hier noch erwähnt, dass die ihm entsprechende freie Stilbazoniumbase, $C_{32}H_{26}N_2O_2$, von welcher Witt und Schmidt (diese Berichte 25, 1017) das Chlorhydrat beschrieben haben, aus Chloroform nach Zusatz von Alkohol in intensiv gelben rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 175—178° krystallisirt. (Ber. Procente: N 5.98, gef. 5.63.)

von der Flüssigkeit (Mutterlauge I) durch Filtration getrennt, mit 200 ccm kochendem Wasser behandelt, nach dem Abkühlen wieder abfiltrirt (Mutterlauge II) und dann getrocknet. Er wog jetzt 3.6 g, war zinnfrei und erwies sich als reines Chlorhydrat des Orthosemidins[1]; seine salzsaure Lösung gab mit Natriumnitrit zunächst eine tiefrothe Färbung und hellte sich dann nach kurzer Zeit unter Trübung auf; mit Ammoniak behandelt, gab er direct das freie Orthosemidin mit dem richtigen Schmelzpunkt 166—167°. — Proben der Mutterlaugen, mit der Nitritreaction nach dem Entzinnen geprüft, zeigten keine Spur von der reinen blauen Färbung[2] eines paraäthoxylirten Parasemidins[3]. — Die beiden Mutterlaugen wurden vereinigt, mit Natronlauge übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen: das Destillat, mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, gab einen Rückstand von 1.2 g (Chlorhydrate des Anilins und Amidonaphtoläthers).

Gefunden: 64 pCt. *o*-Semidin, 19 pCt. Spaltung.

Versuch II: Angewendet 5 g. — Nach beendigter Reduction wurde direct alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt: das Destillat lieferte 1.05 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. Im Rückstand blieb die Umlagerungsbase in filtrirbarer Form; sie wurde filtrirt und zur Trennung von Zinnoxyden in Benzol aufgenommen; die mit Kaliumcarbonat getrocknete Benzollösung wurde dann wieder abdestillirt, der Rückstand mit 10 Theilen Ameisensäure gekocht, die Formylirungsproducte nach dem Eingiessen in Wasser durch Neutralisiren mit Soda vollkommen abgeschieden. War nun ein Parasemidin zugegen, so mussten beim Digeriren dieser Formylirungsproducte mit warmer verdünnter Salzsäure — da die Formylderivate der Parasemidine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden — Lösungen erhalten werden, welche mit Nitrit die Parasemidin-Reaction zeigten. Diese Reaction trat indess nicht ein. In dieser Form musste diese Probe empfindlicher sein, als in der bei Versuch I benutzten, da die mit Nitrit ebenfalls unter Färbung reagirenden Basen — Amidonaphtoläther und das Orthosemidin — die Reaction jetzt nicht mehr stören konnten (ersterer war durch die Wasserdampfdestillation entfernt, letzteres in die mit Nitrit nicht reagirende und durch Salzsäure nicht spaltbare Methenylverbindung verwandelt).

Gefunden: 0 pCt. *p*-Semidin, 17 pCt. Spaltung.

II. Gewinnung des Benzol-azo-*ar.*-tetrahydro-*α*-naphtoläthyläthers

Zur Darstellung des *ar.*-Tetrahydro-*α*-naphtols benutzten wir die Angaben von Bamberger und Bordt[4]. Doch erhielten wir

[1]) Entsprechend den Angaben von Witt und v. Helmolt, diese Berichte 27, 2352. [2]) Ann. d. Chem. 287, 130.

[3]) Die Mutterlauge I giebt hierbei eine schmutzig grünblaue Färbung und darauf einen ebenso gefärbten Niederschlag. Dieses Verhalten rührt aber von der Gegenwart des Amido-*α*-naphtoläthers her, für welchen diese Reaction schon von Grandmougin und Michel, diese Berichte 25, 980, angegeben ist. Die Reaction ist für den Geübten garnicht zu verwechseln mit einer Parasemidin-Nitritreaction.

[4]) Diese Berichte 23, 215 (1896).

durch einmalige Hydrirung stets ein Product, welches noch unhydrirtes α-Naphtol beigemengt enthielt; es zeigte sich dies an der Grünfärbung mit nitrithaltiger Schwefelsäure[1]) und an dem zu hohen[2]) Schmelzpunkt (ca. 74° statt 68—69°). Ein reines Product vom Schmp. 68°, das sich mit nitrithaltiger Schwefelsäure nicht grün färbt, erhielten wir in einer Ausbeute von 65—70 pCt., als wir — der folgenden Vorschrift entsprechend — den Hydrirungsprocess zweimal wiederholten.

Eine kochende Lösung von 50 g käuflichem α-Naphtol in 1050 g wasserfreiem Amylalkohol lässt man zunächst unter den von Bamberger und Müller[3]) für die Hydrirung des β-Naphtylamins angegebenen Bedingungen zu 90 g Natrium hinzufliessen. Nachdem die letzten Natriumpartikel aufgelöst sind, wozu ca. ¾ Stunden erforderlich sind, wird die heisse Flüssigkeit unter Umrühren in ca. 200 ccm kaltes Wasser gegossen, und die Amylalkoholschicht von der wässrigen alkalischen Schicht getrennt. Der Amylalkohol wird jetzt im Oelbad abdestillirt, bis der Dampf die Temperatur 130° zeigt. Der hiernach zurückbleibenden, wasserfreien, amylalkoholischen Lösung wird eine Quantität wasserfreien Amylalkohols, der abdestillirten Menge entsprechend, ca. 150 ccm, wiederum hinzugefügt, und diese Lösung ganz wie die vorherige behandelt, d. h. kochend heiss zu 90 g Natrium hinzugefügt und erhitzt, bis alles Natrium sich auflöst. Dann giesst man wieder heiss in 200 ccm kaltes Wasser und hebt die Amylalkoholschicht ab[4]), worauf man nun die amylalkoholische Lösung im Oelbad derart möglichst vollkommen abdestillirt, dass, was etwa bei 130° übergeht, besonders aufgefangen und für eine neue Reduction als Lösungsmittel angewandt wird. Der gelbe Rückstand enthält noch eine beträchtliche Menge Amylalkohol; nachdem letzterer durch Einleiten eines Wasserdampfstromes entfernt ist, säuert man mit Schwefelsäure an, bläst das Tetrahydro-α-Naphtol durch Wasserdampf ab und erhält es im Destillat in Form weisser Blättchen. Das Wasser des Destillats wendet man zweckmässig bei einer späteren Operation im Dampfkessel statt frischen Wassers an.

Das Benzol-azo-*ar.*-tetrahydro-α-naphtol, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_{10}.OH$, ist schon von Bamberger und Bordt[5]) gelegentlich dargestellt, aber nicht eingehender charakterisirt. Wir erhielten es, indem wir eine Diazolösung aus 12.56 g Anilin, 39 g 37-procentiger Salzsäure, 10.02 g $NaNO_2$ und 500 g Wasser zufliessen liessen zu einer Lösung von 20 g Tetrahydronaphtol und 30 g Aetznatron in

[1]) Ebenda 216.

[2]) Dass eine Beimengung von α-Naphtol den Schmelzpunkt des Tetrahydronaphtols erhöht, wurde durch besonderen Versuch controllirt.

[3]) Diese Berichte 21, 850 (1888).

[4]) Nach dieser zweiten Hydrirung lohnt es sich, die alkalische wässrige Schicht zu verarbeiten: Wasserdampf wurde hindurchgeleitet, bis sie amylalkoholfrei war: dann wurde sie mit Schwefelsäure angesäuert, Wasserdampf wieder durchgeleitet und das Destillat mit dem betreffenden Destillat der Hauptmenge zusammen verarbeitet.

[5]) Diese Berichte 23, 216 (1890).

600 ccm Wasser und über Nacht stehen liessen. Man filtrirt dann von dem entstandenen braunen Niederschlag, digerirt letzteren, nachdem man ihn zunächst in wenig Alkohol gelöst hat, mit warmer verdünnter Natronlauge einige Stunden und filtrirt wieder. In die Filtrate — über den Rückstand vgl. unten — leitet man Kohlensäure und gewinnt so 23 g des rohen Azokörpers, der nun durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Die Verbindung zeigt eigenthümliche Krystallisationserscheinungen; bald erhält man sie in rothgelben Stäbchen, bald — wie Bamberger und Bordt angeben — in metallglänzenden, cantharidengrünen Täfelchen. Beide Formen schmelzen bei 144—145°; doch beobachtet man bei den cantharidengrünen Krystallen, dass sie vorher — bei etwa 100° — ihren Metallglanz zu verlieren beginnen und bei 120° schon völlig orangeroth erscheinen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Ligroïn; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tief braunrother Farbe.

0.1680 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 751 mm).
0.1502 g Sbst.: 0.0852 g H_2O, 0.4218 g CO_2.

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. C 76.12, H 6.36, N 11.14.
Gef. » 76.32, » 6.32, » 11.23.

Unserem Zweck konnte die Verbindung nur dienen, wenn sie ein Para-Oxyazo-Körper war. Da in der Naphtalin-Reihe jetzt mehrfach auch bei freier Para-Stellung die Bildung von Ortho-Oxyazokörpern beobachtet ist[1]), so musste die Para-Stellung erst nachgewiesen werden. Wir reducirten daher eine Probe mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, entzinnten die Lösung des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes (von Amido-tetrahydronaphtol) mit Schwefelwasserstoff und oxydirten dann mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden nun reichlich die gelben Nadeln des Tetrahydro-α-naphtochinons von Bamberger und Lengfeld[2]) erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 55.5° schmolzen.

0.1498 g Sbst.: 0.0878 g H_2O, 0.4064 g CO_2.

Ber. C 74.08, H 6.19.
Gef. » 73.94, » 6.53.

Die Para-Stellung ist damit erwiesen.

Der durch Alkali nicht in Lösung gebrachte Rückstand (s. oben), der bei der Combination erhalten war, enthält ein Tetrahydronaphtol-disazobenzol, $C_{10}H_9(OH)(N_2.C_6H_5)_2$. Dasselbe wird durch Krystallisation aus Eisessig rein erhalten, schmilzt bei 156°

[1]) Vgl. Bamberger u. Meimberg, diese Berichte 28, 1888 (1895). — Gattermann u. H. Schulze, diese Berichte 30, 55 (1897).

[2]) Diese Berichte 23, 1131 (1890).

und ist in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig wenig, in heissem Eisessig leicht löslich.

0.1785 g Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 736 mm).
0.2662 g Sbst.: 0.1390 g H_2O, 0.7216 g CO_2.

$C_{22}H_{20}N_4O$. Ber. C 74.13, H 5.63, N 15.77.
Gef. » 73.92, » 5.81, » 15.71.

Die Aethylirung des Benzol-azo-tetrahydronaphtols begegnet nicht solchen Schwierigkeiten, wie diejenige des nicht hydrirten Azokörpers[1]). Man löst 25 g der Verbindung in einer Lösung von 2.5 g Natrium in 225 ccm Alkohol auf, fügt 15.6 g Jodäthyl hinzu, erhitzt etwa 3 Stunden unter Rückfluss, setzt nochmals eine Lösung von 0.8 g Natrium in Alkohol und 5.2 g Jodäthyl hinzu und erhitzt wiederum 2 Stunden. Giesst man nun in 200 ccm kaltes, mit etwas Alkali versetztes Wasser ein, so fällt der Benzol-azo-*ar*.-tetrahydro-*α*-naphtoläthyläther, $C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_{10} . O . C_2H_5$, fast quantitativ aus. Er krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden, orangerothen Balken, schmilzt bei 91.5° und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tief braunrother Farbe.

0.2512 g Sbst.: 23.0 ccm N (25°, 744 mm).
0.2092 g Sbst.: 0.1389 g H_2O, 0.5893 g CO_2.

$C_{18}H_{20}N_2O$. Ber. C 77.09, H 7.16, N 10.02.
Gef. » 76.81, » 7.40, » 10.00.

III. Reduction des Benzol-azo-*ar*.-tetrahydronaphtoläthyläthers und Isolirung der Reductionsproducte.

Die Reduction wurde in der im Abschnitt I angegebenen Weise ausgeführt. Nach zweistündigem Stehen wurde die klare Flüssigkeit (Mutterlauge I) von dem harzigen, zinnhaltigen Niederschlag abgegossen. Letzterer enthält fast die ganze Menge der Umlagerungsbasen.

Zur Trennung der beiden darin enthaltenen Semidine erwies sich nach vielen vergeblichen Versuchen eine Methode als brauchbar, deren Princip darauf beruht, dass sich das Chlorhydrat des Orthosemidins beim Kochen mit Wasser im Gegensatz zu dem Chlorhydrat des Parasemidins leicht dissociirt. Wenn man daher jenen zinnhaltigen Niederschlag mit Wasser kocht, so scheidet sich, nachdem vorübergehend Lösung stattgefunden hat, ein Niederschlag ab, der — nach dem Erkalten filtrirt — aus freiem Orthosemidin und salzsaurem Parasemidin besteht und daneben eine beträchtliche Menge von Zinnoxyd enthält. Diesem Niederschlag kann man zunächst das freie Orthosemidin durch Auskochen mit Ligroïn, darauf das salzsaure Parasemidin durch Auskochen mit Wasser entziehen.

---

[1]) Vgl. O. C. Witt u. Schmidt, diese Berichte 25, 1013 (1892). — O. N. Witt u. Dedichen, diese Berichte 30. 2655 (1897.)

Die Ausführung der Methode gestaltete sich folgendermaassen.

Der zinnhaltige Niederschlag, welcher bei zwei mit je 5 g des Aethers angestellten Reductionsversuchen erhalten war, wurde in 400 ccm kochendem Wasser aufgelöst und damit etwa ¼ Stunde gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein weisser, theilweise krystallinischer Niederschlag, welcher immer mehr gallertartig wird, aus; nach dem Abkühlen wurde derselbe abfiltrirt. Die Filtration geschah — da der Niederschlag sich an der Saugpumpe als fast unfiltrirbar erwies, und da andererseits wegen der Oxydirbarkeit der Basen längere Berührung mit der Luft vermieden werden musste, — durch ein zur Aufnahme der gesammten Flüssigkeit genügend grosses Faltenfilter innerhalb einer mit Kohlensäure gefüllten Glasglocke. Nach etwa 24 Stunden war die Flüssigkeit (Mutterlauge II, vergl. unten) durchgelaufen. Der Filterinhalt wurde zunächst auf einen Thonteller gestrichen, dann auf dem Wasserbade getrocknet, endlich successive mit kleinen Mengen Ligroïn ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging; der hierbei bleibende Rückstand wiegt nach dem Trocknen 9.1 g, während 1.5 g ganz reines Orthosemidin vom Schmp. 168—169° aus der Ligroïnlösung auskrystallisirt. Der unlöslich gebliebene Rückstand[1]) wurde mit Alkohol benetzt, dann mit 500 ccm heissem Wasser übergossen und kurze Zeit aufgekocht. Der jetzt noch unlöslich gebliebene Rückstand wurde dann wieder mit etwas kochendem Wasser behandelt, bis nichts mehr in Lösung übergeht; schliesslich bleiben nur Zinnoxyde im Gewicht von 5.2 g zurück. Die hierbei erhaltene wässrige Lösung, welche das Chlorhydrat des Parasemidins enthält, wird nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit versetzt und bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Hierdurch wird das Parasemidin in Form farbloser Nadeln in einer Menge von 2.6 g abgeschieden; nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn ist es völlig rein.

Als Spaltungsproduct war neben Anilin der *p*-Amido-*ar.*-tetrahydronaphtoläthyläther, $NH_2 . C_{10}H_{10} . O . C_2H_5$, zu erwarten. Zur Isolirung dieser Verbindung wurden die Mutterlaugen I und II (s. oben) alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die Verbindung schied sich im Destillat theilweise krystallinisch ab, theils blieb sie gelöst und wurde durch Ausäthern, Abdestilliren des Aethers

[1]) Es ist zweckmässig, sich zunächst davon zu überzeugen, dass derselbe jetzt ganz frei von *o*-Semidin ist. Zu diesem Zweck löst man eine kleine Probe in verdünnter Salzsäure und stellt die Nitritreaction an, bei welcher sich nun keine Trübung der Flüssigkeit einstellen darf. Sollte dies aber doch der Fall sein, was uns nur bei einem einzigen Versuche begegnet ist, so muss man den Rückstand in der oben beschriebenen Weise noch einmal mit heissem Wasser behandeln, dann den Niederschlag mit Ligroïn extrahiren.

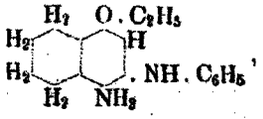
und Anreiben des Rückstandes mit kaltem Wasser erhalten. Sie krystallisirt aus Petroläther in langgestreckten, farblosen Nadeln, schmilzt bei 60° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Nitrit eine nicht sehr intensive Lilafärbung, die allmählich unter Trübung der Flüssigkeit verblasst, mit Eisenchlorid keine auffallende Färbung. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorkalklösung schwach röthliche Färbung. Beim Kochen mit Chromsäuremischung tritt stechender Chinongeruch auf.

0.2058 g Sbst.: 13.3 ccm N (15°, 743 mm).
0.1626 g Sbst.: 0.1338 g H_2O, 0.4529 g CO_2.

$C_{12}H_{17}NO$. Ber. C 75.36, H 8.92, N 7.35.
Gef. » 75.97, » 9.13, » 7.40.

IV. Eigenschaften und Derivate des Ortho-Semidins.

Das Orthosemidin,



das unter Benutzung der üblichen Numerirung des Naphtalinkernes als Amido-4-Anilido-3-äthoxy-1-naphtalintetrahydrür-5, 6, 7, 8 bezeichnet werden kann, krystallisirt aus Ligroïn in hübschen, farblosen Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft allmählich rosa färben. Es schmilzt bei 168—169° und ist in Ligroïn ziemlich schwer, auch in Aether nicht leicht, in Alkohol mässig, in Benzol leicht löslich. Die verdünnte, salzsaure Lösung giebt mit Nitrit eine rothviolette Färbung und nach kurzer Zeit starke Trübung; die Färbung verschwindet nach mehrstündigem Stehen unter Abscheidung eines rothen Niederschlages. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnten salzsauren Lösung eine rothviolette Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in orange übergeht; nach kurzer Zeit wird die Lösung hellgelb unter Abscheidung des unten beschriebenen Anilidotetrahydronaphtochinons.

0.2010 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 756 mm).
0.2211 g Sbst.: 0.1626 g H_2O, 0.6149 g CO_2.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.54, H 7.82, N 9.96.
Gef. » 76.42, » 8.19, » 10.06.

Das Azimid dieses Orthosemidins, $C_{10}H_9(O.C_2H_5)\begin{matrix}N.C_6H_5\\N:N\end{matrix}$ — in üblicher Weise[1]) unter Benutzung von Amylnitrit bereitet — krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schiefwinkligen Tafeln, schmilzt

[1]) Ann. d. Chem. 287, 130.

bei 125—126°, sublimirt beim Erhitzen kleiner Mengen ohne irgend welche Verkohlung und ist leicht in Alkohol, Ligroïn und Eisessig, fast gar nicht in verdünnter, schwer in concentrirter Salzsäure löslich.

0.1749 g Sbst.: 22.6 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{18}H_{19}N_3O$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.42.

Die Stilbazoniumbase[1]),

$$C_{10}H_9(O.C_2H_5)<\begin{matrix}N(C_6H_5)(OH):C.C_6H_5\\ N\qquad\qquad\qquad\quad =C.C_6H_5\end{matrix},$$

wird aus der Chloroform-Lösung durch Alkohol in hübschen, gelben Stäbchen gefällt, schmilzt bei 151.5° und löst sich in frisch gefälltem amorphem Zustand leicht in Alkohol, in krystallinischem Zustand schwer in Alkohol, dagegen leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Die verdünnte alkoholische Lösung ist schwach gelb und zeigt schwach grüne Fluorescenz, die durch Zusatz von Salzsäure unter intensiver Gelbfärbung aufgehoben wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit kirschrother Färbung, die auf Wasserzusatz in Gelb umschlägt.

0.1812 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{32}H_{30}N_2O_2$. Ber. N 5.93. Gef. N 5.65.

Zur Gewinnung der Methenylverbindung,

$$C_{10}H_9(O.C_2H_5)<\begin{matrix}N.C_6H_5\\ N:CH\end{matrix},$$

wurde eine Lösung, welche 0.5 g Base in 5 g wasserfreier Ameisensäure enthält, am Steigrohr vier Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde reichlich Wasser hinzugefügt, die beinahe klare Lösung alsdann mit Soda alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb eine fast vollkommen weisse, krystallinische Masse zurück, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 139° zeigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Verbindung krystallisirt in schimmernden, rechteckigen, dünnen Blättchen und ist leicht in Aether, Ligroïn und Benzol löslich. Auch in warmer, verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht; in Form von Nädelchen krystallisirt beim Erkalten das salzsaure Salz heraus, das auf Zusatz von viel Wasser sich wieder auflöst. In der sehr verdünnten Lösung giebt verdünnte Salpetersäure sofort einen krystallinischen Niederschlag des Nitrats. Die salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid eine milchige Fällung, die beim Schütteln flockig wird.

0.1756 g Sbst.: 13.9 ccm N (14°, 770 mm).

0.1718 g Sbst.: 0.1094 g H_2O, 0.4890 g CO_2.

$C_{19}H_{20}N_2O$. Ber. C 78.05, H 6.86, N 9.62.
Gef. » 77.64, » 7.09, » 9.44.

[1]) Zur Darstellung s. ebenda: 134—135.

Das Schwefelkohlenstoffderivat, $C_{10}H_9(O.C_2H_5)<\begin{matrix}N.C_6H_5\\N:C.SH\end{matrix}$, bildet sich nur langsam: 0.6 g Base mussten mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und Alkohol vier Tage lang gekocht werden, damit die Schwefelwasserstoff-Entwickelung ihr Ende erreicht. Die Verbindung, welche nun in quantitativer Ausbeute erhalten wird, scheidet sich schon in der Hitze aus und schmilzt bei 269—270°. Man krystallisirt sie am besten derart um, dass man sie in Chloroform auflöst und durch Alkohol wieder ausfällt. Sie ist in Alkohol sehr schwer, noch schwerer in Ligroïn und Aether, mässig in Benzol, leicht in Chloroform löslich. In verdünntem, wässrigem Alkali löst sie sich in der Kälte nicht ganz auf, wohl aber ganz klar in der Hitze; durch Ansäuern wird sie wieder gefällt. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd, zu der warmen, verdünnten, alkoholischen Lösung hinzugefügt, wird sofort aufgelöst.

0.1357 g Sbst.: 10.1 ccm N (13°, 761 mm).
0.1251 g Sbst.: 0.0916 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{20}N_2OS$. Ber. N 8.67, S 9.89.
Gef. » 8.80, » 10.06.

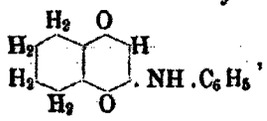
Kocht man 0.6 g Orthosemidin mit 0.3 g Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung im Kohlensäure-Strom ca. 4 Stunden, engt dann auf etwa 10 ccm ein und lässt unter Luftabschluss erkalten, so krystallisirt das Oxybenzyliden-Derivat, $C_{10}H_9(O.C_2H_5):N_2H(C_6H_5):CH.C_6H_4.OH$ — gelbe, schräg abgestumpfte Stäbchen, vom Schmelzpunkt 130—131°, ziemlich leicht in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol löslich — aus. Beim Erwärmen derselben mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Salicylaldehyd hervor.

0.1838 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{25}H_{26}N_2O_2$. Ber. N 7.27. Gef. N 7.35.

Die Verbindung schwärzt frisch gefälltes Quecksilberoxyd beim Kochen in alkoholischer Lösung; aus der filtrirten Lösung scheiden sich dann beim Erkalten farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 168° aus, die beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Geruch nach Salicylaldehyd geben und wahrscheinlich die entsprechende Salicylsäure-Verbindung darstellen. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch freiwillige Oxydation an der Luft.

Die Constitution des Orthosemidins wurde schliesslich durch seine Ueberführung in ein Anilidotetrahydro-α-naphtochinon,



bei der Oxydation mit Eisenchlorid unter den für ähnliche Fälle be-

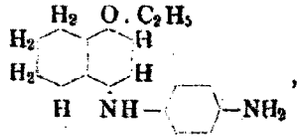
reits angegebenen Bedingungen sichergestellt[1]). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in leichten, braunrothen, glänzenden Flittern mit metallischem Reflex, schmilzt bei 164°, giebt beim weiteren Erhitzen einen violetten Dampf und sublimirt ohne erhebliche Verkohlung. Es ist in kaltem Eisessig leicht, in Aether ziemlich schwer, noch schwerer in Ligroïn, dagegen leicht in Benzol und Chloroform löslich; seine Lösungen sind tiefroth gefärbt. Giebt man zu der aus alkoholischer Lösung mit Wasser milchig gefällten Substanz Natronlauge hinzu, so löst sich die Substanz im ersten Augenblick unter intensiver blauer Färbung, dann aber folgt rasch Entfärbung unter Ausscheidung eines rothen Niederschlages. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiver blauer Färbung auf; beim gelinden Erwärmen verschwindet die blaue Färbung, um beim stärkeren Erwärmen einer rothen Färbung Platz zu machen.

0.1383 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 761 mm).
0.1864 g Sbst.: 0.1030 g H_2O, 0.5170 g CO_2.

$C_{16}H_{15}NO_2$. Ber. C 75.84, H 5.94, N 5.55.
Gef. » 75.65, » 6.15, » 5.66.

V. Eigenschaften und Derivate des Para-Semidins.

Das Parasemidin,



welches als *p*-Amidophenyl-*p*-Aethoxytetrahydro-*ar.*-*α*-naphtyl-Amin bezeichnet werden kann, krystallisirt aus Ligroïn in farblosen Stäbchen, schmilzt bei 87—88° und löst sich leicht in Alkohol, mässig in Aether, sehr leicht in Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. An der Luft färbt es sich bläulich; sein Sulfat ist in kaltem Wasser sehr schwer, sein Chlorhydrat leichter löslich.

0.1899 g Sbst.: 16.5 ccm N (16°, 752 mm).
0.3760 g Sbst.: 0.2664 g H_2O, 1.0597 g CO_2.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.54, H 7.82, N 9.96.
Gef. » 76.86, » 7.89, » 10.02.

Die Base wird als Parasemidin durch die folgenden Reactionen und Umwandlungen charakterisirt[2]):

1. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Nitrit zuerst eine tiefe, rein blaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Nitrit sofort einen grünlichen Stich annimmt und dann in reines Goldgelb umschlägt, ohne dass Trübung eintritt.

[1]) Vgl. Ann. d. Chem 287, 136, 139.
[2]) Vgl. hierzu Ann. d. Chem. 287, S. 129 ff.

2. Eisenchlorid giebt in der verdünnten salzsauren Lösung eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure durch grün in goldgelb umschlägt.

3. Durch Kochen der Base mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure tritt der stechende Chinongeruch sehr stark hervor.

4. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in kalter ätherischer Lösung entsteht eine rothe Lösung. Nach Verdampfen des Aethers löst sich der rothe Rückstand in Eisessig mit tiefblauer Färbung; diese Lösung wird nach Zusatz von Zinkstaub entfärbt und färbt sich — vom Zinkstaub filtrirt — an der Luft wieder.

5. Kocht man die Base mit 3—4 Theilen Eisessig 10 Stunden unter Rückfluss, so fällt auf Wasserzusatz ein Monacetylderivat, $C_2H_5 . O . C_{10}H_{10} . NH . C_6H_4 . NH . CO . CH_3$, aus. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in hübschen farblosen Blättchen, schmilzt bei 177—178° und löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn.

0.1868 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{30}H_{34}N_2O_3$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.60.

6. 0.6 g der Base wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluss mit einer Mischung von 3 g Schwefelkohlenstoff und 3 g Alkohol gekocht. Nach etwa 5 Stunden wurde etwas mehr einer Mischung von gleichen Mengen Schwefelkohlenstoff und Alkohol hinzugefügt, und das Kochen noch 5 Stunden fortgesetzt. Schon in der Hitze scheidet sich als farblose krystallinische Substanz der Sulfoharnstoff, $(C_2H_5 . O . C_{10}H_{10} . NH . C_6H_4 . NH .)_2CS$, ab. Aus Chloroform-Lösung wird derselbe durch Alkohol in Blättchen gefällt. Er schmilzt bei 201° und ist in Alkohol äusserst schwer, in Ligroïn und Aether schwer, in Benzol mässig, in Chloroform leicht löslich. Kocht man ihn — in Alkohol suspendirt — mit Quecksilberoxyd, so schwärzt sich das Quecksilberoxyd, während sich die Lösung blau färbt.

0.1235 g Sbst.: 0.0480 g $BaSO_4$.

$C_{37}H_{42}N_4O_2S$. Ber. S 5.29. Gef. S 5.34.

VI. Quantitative Versuche über das Verhalten des Benzol-azo-*ar.*-tetrahydro-*α*-naphtoläthyläthers bei der Reduction.

Die Reduction wurde, wie in Abschnitt I (S. 894) angegeben ist, ausgeführt. Die Analyse des Reductionsgemisches musste in etwas modificirter Form ausgeführt werden, da die Umlagerungsbasen in diesem Fall ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht ausgeäthert werden können. Man verfuhr folgendermaassen:

5 g Substanz wurden reducirt; die Mischung wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis das Destillat mit Chlorkalk keine Rosafärbung mehr zeigte; dazu war es

nöthig, etwa 2 L abzudestilliren; die im Destillat befindlichen Spaltungsbasen wurden nach dem Eindampfen mit Salzsäure als Chlorhydrate gewogen. Im Destillationskolben befinden sich die Umlagerungsbasen fast völlig zu einem wachsartigen Kuchen zusammengeballt; man filtrirte ab, schüttelte das Filtrat wiederholt mit Benzol durch, löste dann unter Erwärmen in dieser Benzollösung auch den Filterrückstand auf, trocknete die Benzollösung über Kaliumcarbonat, destillirte sie ab, entfernte die letzten Reste des Benzols — so gut es ging — durch zeitweises Evacuiren bei 120—130° und unterwarf dann den gesammten Rückstand der »Ameisensäure-Trennung«.

Zwei Versuche ergaben folgendes Resultat:

I. 0.94 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.52 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.06 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

II. 1.08 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.05 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.16 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

Gefunden I: 40 pCt. *o*-Semidin, 42 pCt. *p*-Semidin, 15 pCt. Spaltung.
» II: 42 » » 34 » » 17 » »

Mittel: 41 pCt. *o*-Semidin, 38 pCt. *p*-Semidin, 16 pCt. Spaltung.

Berlin, April 1898.

---

155. Gottfried Fenner und Julius Tafel: Ueber 2-Methylpyrrolidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das 2-Methylpyrrolidin,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH . CH_3 \\ | \qquad\quad >NH \\ CH_2 . CH_2 \end{array},$$

hat zuerst der Eine von uns [1]) durch Reduction des intramolekularen Anhydrids der γ-Amidovaleriansäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium erhalten, und aus diesem Reductionsproduct wurden dann zur näheren Charakterisirung der Base von Neugebauer und Tafel [2]) einige Salze dargestellt. Später hat G. Merling [3]) die Ansicht ausgesprochen und sehr wahrscheinlich gemacht, dass die von A. W. v. Hofmann aus Dimethylpiperidin erhaltene und fälschlicherweise [4]) für Methylpiperidin angesehene Base das am Stickstoff methylirte Derivat des 2-Methylpyrrolidins sei. Er zeigte, dass das Chlormethylat dieser Base durch intramolekulare Umlagerung des Hydrochlordimethylpiperidins entsteht. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz [5]) haben diese Versuche Merling's wiederholt und zum Theil

[1]) Diese Berichte 20, 249. [2]) ibid. 22, 1865.
[3]) Ann. d. Chem. 264, 312. [4]) ibid. 322. [5]) ibid. 279, 351.

modificirt und fanden für die als Dimethylpyrrolidin angesprochene Base einen etwas höheren Siedepunkt, als ihn Merling angegeben hatte. Sie haben schliesslich aus dieser Base durch Erhitzen des Hydrochlorats im Salzsäurestrom eine Methylgruppe abgespalten, um zum 2-Methylpyrrolidin (α-Methylpyrrolidin) selbst zu gelangen und so einen strieten Beweis für die Richtigkeit der Merling'schen Auffassung zu erbringen. Die Beschreibung der Salze ihres Productes stimmt wohl in einigen Punkten, aber doch nicht mit der erforderlichen Schärfe mit der von Neugebauer und Tafel gegebenen überein. Eine erneute sorgfältige Untersuchung dieser Dinge erschien daher dem Einen von uns zur endgültigen Feststellung der Identität der in Rede stehenden Basen schon seit geraumer Zeit nothwendig, um so mehr, als er in der Zwischenzeit die Beobachtung gemacht hatte, dass häufig der käufliche Amylalkohol auch nach Behandlung mit Säuren, wenn nur diese Behandlung nicht ungewöhnlich sorgfältig und andauernd war, bei der Einwirkung von Natrium in der Siedehitze geringe Mengen von Basen, in der Hauptsache Piperidin, liefert[1]). So war es nicht ausgeschlossen, dass das früher verwendete Reductionsproduct des Methylpyrrolidons eine Beimengung des isomeren Piperidins enthielt, welche, da Siedepunkt und äussere Eigenschaften der beiden Basen wenig differiren, leicht der Beobachtung entgangen sein, aber die Eigenschaften der erhaltenen Salze wesentlich modificirt haben mochte. Bei der erneuten Untersuchung, welche durch verschiedene Umstände, insbesondere die Mühsamkeit der Beschaffung irgend grösserer Mengen Methylpyrrolidons stark verzögert wurde, haben wir einen Amylalkohol verwendet, der, nach sorgfältiger Reinigung mit Säuren, mit Kaliumcarbonat getrocknet und in der Siedehitze mit $^1/_{50}$ seines Gewichts metallischen Natriums behandelt, dann nochmals mit verdünnter Säure ausgeschüttelt und endlich wieder mit Pottasche getrocknet und destillirt worden war. Er lieferte bei erneuter Behandlung mit Natrium keine Spur Basen mehr. Mit solchermaassen gereinigtem Amylalkohol bereitetes Methylpyrrolidin zeigte den vom Einen von uns früher gefundenen Siedepunkt, sodass also damals sicher ein reines Product vorgelegen hat. Dagegen scheint in der That später zur Darstellung der Salze ein Product verwendet worden zu sein, welchem geringe Mengen fremder Basen, wahrscheinlich in der Hauptsache Piperidin, beigemengt waren, denn die jetzt gemachten Beobachtungen weichen in mehreren Punkten von den früheren ab[2]). Die

[1]) Vergl. Bamberger und Einhorn, diese Berichte 30, 224.

[2]) Hr. Neugebauer, welcher seinerzeit die nähere Untersuchung der Base als Promotionsarbeit ausführte, ist inzwischen leider gestorben; die Promotionsschrift wurde nicht gedruckt und seine Notizen stehen mir nicht zur Verfügung, sodass mir Provenienz und Art der Reinigung des von ihm verwendeten Amylalkohols unbekannt ist. Tafel.

früheren Beobachtungen am Oxalat und Platindoppelsalz konnten wir zwar bis auf geringe Differenzen im Schmelzpunkt resp. Platingehalt bestätigen, aber während früher beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und vorsichtigem Aetherzusatz ein Hydrochlorat erhalten wurde, das über 200° schmolz, erwies es sich jetzt, dass die reine Base unter diesen Umständen überhaupt erst mit einem sehr grossen Ueberschuss von Aether ein krystallinisches Salz ausfallen lässt, das ungemein zerfliesslich ist und schon unter 100° schmilzt. Es lag in Folge der vorhin erwähnten Beobachtung die Vermuthung nahe, dass das früher analysirte Salz in der Hauptsache aus Piperidinchlorhydrat (Schmp. 237°[1]) bestanden habe. Dieser Annahme schien jedoch die Thatsache zu widersprechen, dass früher aus jenem Hydrochlorat in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Goldchlorid ein Golddoppelsalz gewonnen worden war, dessen abnorm niederer Goldgehalt und abnorm hoher Stickstoffgehalt zur Aufstellung der Formel $(C_5H_{11}N, HCl)_2AuCl_3$ geführt hatten, während vom Piperidin bisher nur ein normal zusammengesetztes Golddoppelsalz bekannt ist. Andererseits konnten wir aus dem neuerdings erhaltenen, reinen Methylpyrrolidin ein solches abnorm zusammengesetztes Goldsalz nicht darstellen. Beim Vermischen einer concentrirt alkoholischen Lösung des Hydrochlorats mit Goldchlorid und Aether fiel überhaupt nichts aus, wohl aber wurde ein Salz von der früher beobachteten Eigenart und Zusammensetzung erhalten, wenn ein Gemenge von Methylpyrrolidin- und Piperidin-Chlorhydrat und endlich auch, wenn letzteres allein in der angegebenen Weise behandelt wurde. Das früher beobachtete Salz der Zusammensetzung $(C_5H_{11}N.HCl)_2AuCl_3$ gehört also nicht dem Methylpyrrolidin, sondern dem Piperidin zu und entsteht aus letzterem im Gegensatz zum normalen Golddoppelsalz, das in wässeriger Lösung gewonnen wird, beim Fällen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Piperidinchlorhydrat und Goldchlorid mit Aether. Wir werden dieses Salz und seine Beziehungen zum normalen Chloraurat, ferner das Verhalten anderer Basen in diesem Punkte einer näheren Untersuchung unterziehen und möchten heute nur auf einen analogen Fall in der Literatur hinweisen, in welchem H. Ziegenbein[2]) aus Corydalin in wässriger Lösung ein wahrscheinlich normal zusammengesetztes, amorphes Goldsalz erhielt, das beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in das krystallisirende Salz der abnormen Zusammensetzung $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2AuCl_3$ überging.

Aus der wässrigen Lösung des reinen 2-Methylpyrrolidinchlorhydrats fällt durch Goldchlorid ein Goldsalz der normalen Zusammensetzung $C_5H_{12}NAuCl_4$, wie das auch Ladenburg, Mugdan und

[1]) Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 55.
[2]) Arch. d. Pharm. 234, 502.

Brzostovicz an ihrer aus salzsaurem Dimethylpyrrolidin dargestellten Base beobachtet hatten. Auch die Zerfliesslichkeit des Chlorhydrats ist dem 2-Methylpyrrolidin und der Ladenburg'schen Base gemeinsam. Dagegen stimmten die Angaben jener Forscher über das Verhalten des Golddoppelsalzes und Platindoppelsalzes beim Erhitzen mit unsern neuerdings gemachten Beobachtungen nicht überein. Sie fanden für das Goldsalz den Schmp. 212°, während unser Salz schon bei 161° völlig geschmolzen war, und für das Platinsalz den Schmp. 172—173°, während wir an dem unserigen überhaupt keinen festen Schmelzpunkt bestimmen konnten. Wir haben daher nach der von Merling ausgearbeiteten Methode reines Dimethylpyrrolidin bereitet und nach der Ladenburg'schen Angabe in Methylpyrrolidin übergeführt.

Der Vergleich des daraus erhaltenen Platindoppelsalzes mit dem aus Methylpyrrolidin gewonnenen Präparate ergab völlige Uebereinstimmung in Zusammensetzung und Verhalten beim Erhitzen.

Da sich jedoch die Salze des 2-Methylpyrrolidins selbst zur Erkennung der Base in Folge ihrer Leichtlöslichkeit, geringen Beständigkeit und des damit verbundenen Fehlens scharfer Schmelzpunkte nur wenig eignen, haben wir, um die Identität der aus Methylpyrrolidin und aus Piperidin stammenden Basen endgültig zu erweisen und zugleich eine sichere Grundlage für die spätere Erkennung des 2-Methylpyrrolidins und seines Methylderivates zu schaffen, einen genauen Vergleich des Gold- und Platin-Doppelsalzes des Trimethylpyrrolidinammoniums verschiedener Herkunft angestellt. Das Trimethylpyrrolidinammoniumchlorid entsteht einerseits bei der Umlagerung des Hydrochlordimethylpiperidins; andererseits kann das entsprechende Jodid sehr leicht und glatt auch aus ganz geringen Mengen 2-Methylpyrrolidin oder 1.2-Dimethylpyrrolidin durch Behandlung mit Jodmethyl erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit und die gute Krystallisationsfähigkeit der schon von Merling[1]) kurz beschriebenen Doppelsalze ermöglichen eine sichere Vergleichung auch mit wenig Material, und diese hat in der That die Identität beider Producte und damit also auch die Richtigkeit der Merling'schen Auffassung des Verhaltens des Dimethylpiperidins beim Erhitzen im Salzsäurestrom ausser allen Zweifel gestellt.

2-Methylpyrrolidin.

Zur Reduction des Methylpyrrolidons in amylalkoholischer Lösung muss ein ziemlich grosser Ueberschuss von Natrium verwendet werden, da sonst hochsiedende Basen in geringer Menge auftreten, über deren Natur wir nichts Näheres aussagen können. Wir haben auf 1 Theil Methylpyrrolidon 5 Theile Natrium angewendet. Der Siedepunkt der

[1]) Ann. d. Chem. 264, 318.

mit reinem Amylalkohol dargestellten und mit Baryumoxyd getrockneten Base wurde bei 744 mm Druck zu 95.5—96.5°, das specifische Gewicht bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°, zu 0.84 bestimmt. Durch das hohe specifische Gewicht lässt sich die Base leicht von dem 1-2-Dimethylpyrrolidin unterscheiden, für welches unter denselben Bedingungen das specifische Gewicht 0.79[1]) gefunden wurde.

Salze des 2-Methylpyrrolidins. — Das Hydrochlorat fällt beim Versetzen einer mit alkoholischer Salzsäure neutralisirten alkoholischen Lösung der Base mit viel Aether theilweise ölig, theilweise in langen Nadeln aus. Der ölige Theil erstarrt nach dem Abgiessen der Mutterlauge und Uebergiessen mit reinem Aether ebenfalls krystallinisch. Das Salz ist ungemein zerfliesslich. Beim Trocknen bei Wasserbadtemperatur schmilzt es, und es tritt starker Basengeruch auf. Die rückständige Masse erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. — Das neutrale Oxalat wurde in der früher beschriebenen Weise dargestellt, es erweichte beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 165° und schmolz bei 178—179° zu einer zähen Flüssigkeit unter schwacher Gasentwickelung. Aber auch dieses Salz riecht beim Trocknen bei 100° stark nach Base.

2-Methylpyrrolidin-Chloroplatinat, $(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$[2]). Dieses Salz wird am besten, wie früher angegeben, in alkoholischer Lösung dargestellt. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, aber doch schwerer, als in heissem und krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung beim Erkalten in hübschen rothgelben Nadeln. Der Platingehalt des so umkrystallisirten Salzes wurde früher etwas niedriger gefunden, als er der obigen Formel entspricht, sodass die Formel mit einem Molecül H_2O für wahrscheinlich gehalten wurde. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz fanden denselben niedrigen Platingehalt in ihrem aus Dimethylpyrrolidin dargestellten Präparate. Das neuer-

---

[1]) Die specifischen Gewichte wurden nur auf zwei Stellen ausgerechnet, weil sie mit geringen Substanzmengen und ohne besondere Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurden. Merling giebt für Methyl-α-Methylpyrrolidin das specifische Gewicht bei 15° zu 0.799 an. Vor kurzer Zeit hat Hielscher (Diese Berichte 31, 280) für eine von ihm als *N*-Methyl-α-Methylpyrrolidin angesprochene, aus Methylpyrrolin durch Reduction dargestellte Base den Sdp. 87—88.5° und das specifische Gewicht 0.8299 bei 20° angegeben. Worauf die grossen Differenzen zwischen seinen und den übereinstimmenden Beobachtungen von Merling und uns (Sdp. 96—97°) zurückzuführen sind, vermögen wir nicht zu beurtheilen.

[2]) Dieses Salz wie das im Folgenden beschriebene Golddoppelsalz hat Hr. cand. chem. Friedrich Schulze auf meine Veranlassung hin, von der Laevulinsäure ausgehend, dargestellt. Er musste jedoch äusserer Umstände halber die Arbeit abbrechen. Wir haben seine Präparate benutzt und nur die Analyse des Platindoppelsalzes nachgeholt. Tafel.

dinge aus reinem Methylpyrrolidin dargestellte Platindoppelsalz nahm nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° nicht mehr an Gewicht ab und zeigte scharf den auf die wasserfreie Formel berechneten Platingehalt.

$(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.61.
Gef. » 33.64, 33.62.

Das Salz hat keinen festen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich, je nach Art des Erhitzens, bei sehr verschiedenen Temperaturen (s. weiter unten).

2-Methylpyrrolidin-Chloraurat, $C_5H_{12}NAuCl_4$ (untersucht von Friedrich Schulze). Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid erstarrt das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten meist zunächst als goldgelbes Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. Es ist in kaltem Alkohol leicht löslich und konnte aus dieser Lösung durch Aether nicht mehr in krystallinische Form gebracht werden. Das aus Wasser krystallisirte Salz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Ber. Au 46.32. Gef. Au 46.19.

Das Salz fängt bei 155° an sein Aussehen zu ändern und schmilzt bei 158—161° vollständig zusammen.

Methylirung des 2-Methylpyrrolidins.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf Methylpyrrolidin in methylalkoholischer Lösung liefert in der Hauptsache ein Gemenge von Dimethylpyrrolidinjodmethylat und von jodwasserstoffsaurem Methylpyrrolidin. Wurde das Reactionsproduct nach Verjagung des Methylalkohols mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, so ging eine Base über, welche in wasserfreiem Zustande bei 97° siedete und bei 20° das specifische Gewicht 0.83 zeigte, somit in der Hauptsache aus unverändertem Methylpyrrolidin bestand. Der schwach alkalische Rückstand wurde nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und mit Alkohol aufgenommen, aus dem Filtrat der Alkohol verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Natronlauge das Jodmethylat gefällt. Schliesslich wurde der krystallinische Niederschlag mit Natronlauge gewaschen, auf Thon verrieben, wieder mit Alkohol aufgenommen, etwas beigemengtes Natron durch Kohlensäure gefällt, aus dem Filtrat der Alkohol abgedampft und der aschenfreie Rückstand im Vacuum getrocknet. Er betrug, bei 2 g Base, 1.45 g, während 0.7 g trockne Base zurückgewonnen wurden. Das Jodmethylat wurde in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber behandelt und die entstandene Lösung

von Chlormethylat nach dem Einengen direct zur Darstellung des Platin- und Gold-Doppelsalzes verwendet.

1.1.2-Trimethylpyrrolidinammonium-Platinchlorid, $(C_7H_{16}N)_2PtCl_6$, fiel beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids sofort als gelbes körniges Pulver, bestehend aus kleinen, wohlausgebildeten, meist octaëdrischen Kryställchen aus und wurde bei 107° getrocknet.

Ber. Pt 30.64. Gef. Pt 30.70.

Eine gleichzeitig mit Merling'schem Dimethylpyrrolidinchlormethylat (siehe unten) erhaltene Fällung zeigte vollkommen das gleiche Aussehen. Beide Fällungen verhalten sich ferner, im Capillarrohr am gleichen Thermometer erhitzt, ganz übereinstimmend. Bei raschem Erhitzen trat gegen 240° Verfärbung ein, bei 250° war eine schwarze theerartige Masse entstanden, in welcher bei 255° heftige Gasentwickelung auftrat. Beide Salze lösten sich schon in 6 Theilen warmer Zehntel-Normal-Salzsäure leicht auf, und beim langsamen Erkalten dieser Lösung oder beim langsamen Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung scheiden sich gut ausgebildete orangerothe Krystalle ab. Für beide wurde die Löslichkeit in Zehntel-Normal-Salzsäure bei 20° bestimmt und für das aus 2-Methylpyrrolidin erhaltene Präparat zu 1 : 30.15 und für das Merling'sche Präparat zu 1 : 30.00 gefunden. Hr. Professor Dr. Beckenkamp hatte die Freundlichkeit, die beiden Platinsalze einer krystallographischen Vergleichung zu unterziehen und konnte auch hierbei volle Uebereinstimmung konstatiren. Die Krystalle beider Salze sind regulär und zwar Combinationen von Octaëdern und Würfeln.

1.1.2-Trimethylpyrrolidinammonium-Goldchlorid, $C_7H_{16}NAuCl_4$. Auch dieses Salz wurde gleichzeitig aus den Chlormethylaten verschiedener Herkunft durch Fällen der schwach salzsauren Lösung mit überschüssigem Goldchlorid in völlig übereinstimmender Form als im ersten Moment schleimiger, rasch dichter werdender, goldgelber Niederschlag gewonnen. Das aus Methylpyrrolidin stammende Salz wurde aus heisser Zehntel-Normal-Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

Ber. Au 43.45. Gef. Au 43.47.

Das Salz wurde gleichzeitig mit dem ebenso umkrystallisirten Präparate aus Dimethylpyrrolidin im Paraffinbade rasch erhitzt. Beide färbten sich bei 284—285° stellenweise schwarz, und bei 290° trat übereinstimmend heftige Gasentwickelung auf. Bei langsamem Erhitzen trat die Zersetzung unter Umständen wesentlich früher ein. Beide Salze lösen sich in etwa 60 Theilen kochender Zehntel-Normal-Salzsäure auf. Aus beiden Lösungen krystallisiren zunächst mikroskopische, bei fortschreitender Abkühlung centimeterlange, starre, dünne, schwefelgelbe Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur sind 800—900

Theile Zehntel-Normal-Salzsäure zur Lösung erforderlich. Bei 50° fanden wir die Löslichkeit in reinem Wasser für das Salz aus Methylpyrrolidin zu 1:262, für das andere zu 1:260. In siedendem Alkohol löst sich das Trimethylpyrrolidinammoniumgoldchlorid nur etwa halb so leicht als in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in dünnen, langen Nadeln. Sehr leicht löst es sich schon in der Kälte in Aceton und wird daraus durch Wasser wie durch Alkohol in feinen Nädelchen ausgefällt.

Dimethylpyrrolidin (nach Merling).

Methylpiperidinjodmethylat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, und das jodfreie Filtrat unter Ueberleiten eines Luftstromes[1]) destillirt. Das übergehende Dimethylpiperidin siedete unter 763 mm Druck bei 116—119.5°. Es wurde durch Einleiten von Salzsäure unter Kühlung in das salzsaure Salz übergeführt und dieses bei 130—160° mit Salzsäure gesättigt. Aus dem so entstandenen Hydrochlordimethylpiperidinchlorhydrat wurde durch Behandlung der gekühlten, concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkali das freie Hydrochlordimethylpiperidin dargestellt, alsbald mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen des Aethers durch Erwärmen auf dem Wasserbade in das Dimethylpyrrolidinchlormethylat umgelagert. Letzteres Salz wurde durch Lösen in Alkohol und Einstellen in eine Aetheratmosphäre umkrystallisirt und in wohlausgebildeten Prismen erhalten. Das aus ihm durch Destillation gewonnene 1-2-Dimethylpyrrolidin siedete zwischen 96° und 96.5°. Merling fand 96—97°. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz dagegen fanden 98—101°, haben also offenbar ein nicht ganz reines Dimethylpyrrolidin unter den Händen gehabt. Eine Erklärung hierfür mag in dem »abgekürzten Verfahren« zu suchen sein, welches sie zur Darstellung der Base verwendet haben[1]). Damit ist wohl zugleich eine genügende Erklärung gegeben für die Abweichungen, welche die Ladenburg'schen Beobachtungen an dem Gold- und Platin-Doppelsalze des aus Dimethylpyrrolidin dargestellten Monomethylpyrrolidins unseren Erfahrungen gegenüber aufweisen.

2-Methylpyrrolidin aus Dimethylpyrrolidin.

Reines Dimethylpyrrolidin vom Siedepunkt 96—96.5° wurde in's Hydrochlorat verwandelt und dieses im Salzsäurestrom nach den Angaben von Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz[2]) erhitzt. Das resultirende Hydrochlorat liefert mit Kali destillirt eine Base, welche zum weitaus grössten Theile unter 99° überging. In den schwerer flüchtigen Antheilen machte sich schon durch einen conyrinähnlichen Geruch die Anwesenheit einer fremden Base bemerkbar. Die Fraction

[1]) Ann. d. Chem. 279, 353. [2]) ibid. 354.

95—97° wurde daher in Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zu eben noch schwach alkalischer Reaction versetzt. Wurde jetzt auf dem Wasserbade eingedampft, so ging die geringe Menge conyrinähnlich riechender Base mit den Wasserdämpfen weg. Aus dem zurückbleibenden Chlorhydrate wurde dann ein Platinsalz gewonnen, welches im Platingehalt, Aussehen, Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen mit dem aus reinem 2-Methylpyrrolidin (aus Methylpyrrolidon) erhaltenen Präparate vollkommen übereinstimmte.

$(C_5H_{12}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.61. Gef. Pt 33.66.

Beide Proben blieben im Capillarrohr rasch erhitzt bis 204° fast unverändert, begannen dann zu sintern und zersetzten sich bei 206—207° unter stürmischer Gasentwickelung. Die Höhe dieser Zahl hängt sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Bei sehr langsamem Erhitzen kann schon weit unter dieser Temperatur Zersetzung eintreten; als aber beide Präparate im selben Bade auf den von Ladenburg angegebenen Schmelzpunkt (173°) erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten wurden, blieben sie 5 Minuten lang unverändert, dann erst begannen sie sich an einzelnen Stellen zu schwärzen, und im Laufe einer Viertelstunde verwandelte sich das Ganze in eine schwach aufgeblähte theerige Masse.

Abnormes Golddoppelsalz aus Piperidin, $(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$.

Das Salz fällt sofort als körniges, goldgelbes Pulver, bestehend aus mikroskopischen Krystallen mit wohlausgebildeten glänzenden Flächen, wenn die alkoholische Lösung von Piperidinchlorhydrat mit etwas alkoholischer Salzsäure und alkoholischem Goldchlorid versetzt und Aether zugegeben wird. Es nahm nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 100° an Gewicht nicht mehr ab.

$(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$. Ber. Au 36.04, N 5.13.
Gef. » 36.15, » 5.32.

Ein Salz von gleichem Aussehen und gleichem Goldgehalt wurde aus einem Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Piperidin und Methylpyrrolidin erhalten.

$(C_5H_{12}NCl)_2AuCl_3$. Ber. Au 36.04. Gef. Au 36.18.

Die genauere Beschreibung des Salzes wird in kurzer Zeit folgen.

156. C. Willgerodt: Ueber Jodiniumverbindungen, dargestellt durch Einwirkung der Jodidchloride auf metallorganische Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 9. April.)

A. *Einwirkung der Jodidchloride auf Quecksilberdiphenyl und Phenylquecksilberchlorid.*

Durch meine letztjährigen Forschungen auf dem Gebiete der Jodiniumchemie hat sich ergeben: 1. Dass alle bis jetzt von mir angewandten Jodidchloride das Quecksilberdiphenyl in Gegenwart von Wasser in der Weise umsetzen, dass sich drei organische Hauptproducte bilden, nämlich: Jodiniumchloride, Doppelsalze der Jodiniumchloride und des Quecksilberchlorids und Phenylquecksilberchlorid. 2. Dass die Jodidchloride beim Erwärmen auf in Wasser suspendirtes Phenylquecksilberchlorid einwirken, und dass auch bei dieser Reaction Quecksilberchloriddoppelsalze mit den Jodiniumchloriden entstehen. — Die im Vorstehenden angedeuteten Processe vollziehen sich z. B. bei Anwendung von Phenyljodidchlorid nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5JCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2JCl + ClHgC_6H_5$.
2. $C_6H_5JCl_2 + C_6H_5HgCl = (C_6H_5)_2JCl + HgCl_2$.
3. $2(C_6H_5)_2JCl + HgCl_2 = [(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$.

Aus den Quecksilberdoppelsalzen lassen sich die Jodiniumchloride in der Weise gewinnen, dass man in die kochend heissen Lösungen der ersteren Schwefelwasserstoff einleitet, wodurch schliesslich schwarze Fällungen von Quecksilbersulfid erhalten werden. Sind die Lösungen der Quecksilberdoppelsalze zu concentrirt und nicht heiss genug, so scheiden sich aus ihnen mit dem ausfallenden Quecksilbersulfid sehr häufig die Jodiniumchloride in einem solchen Maasse aus, dass der getrocknete schwarze Niederschlag mit russender Flamme brennt. Soll also das Quecksilbersulfid rein, und das Jodiniumchlorid vollständig gewonnen werden, so behandle man nicht zu concentrirte, heisse Lösungen der Doppelsalze mit Schwefelwasserstoff und wasche die erhaltene Fällung so lange mit heissem Wasser aus, bis die wässrigen Abwässer mit Jodkaliumlösungen keine Fällung mehr erzeugen.

I. Diphenyljodiniumverbindungen.

1. **Diphenyljodiniumchlorid**, $(C_6H_5)_2J.Cl$, entsteht, wie ich bereits früher mitgetheilt habe [1]), wenn man Phenyljodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl zur Einwirkung bringt. — Bei Wiederholung jener Versuche ist constatirt worden, dass das Diphenyljodiniumchlorid rein erhalten wird, wenn man gleiche Gewichtstheile der Ausgangs-

[1]) Diese Berichte 30, 56.

materialien (z. B. 5:5 g) in einem Mörser mit wenig Wasser fein zerreibt und das so erhaltene Gemenge mit mehr Wasser in einem Rührapparate 12 Stunden lang bearbeitet. — Dampft man alsdann das gewonnene, sauer reagirende Filtrat stark ein, so krystallisirt das Diphenyljodiniumchlorid in langen, nur noch wenig gelb gefärbten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erscheinen und den richtigen Schmelzpunkt, nämlich 280°, zeigen.

2. Diphenyljodiniumchlorid-Quecksilberchlorid. $[(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$. Kocht man die im Rührapparat hinterbleibenden, gelblichen, festen Massen so lange mit Wasser aus, bis sie weiss erscheinen und filtrirt darauf von dem Phenylquecksilberchlorid ab, so scheidet sich aus dem Filtrat das nadelförmige Quecksilberchloriddoppelsalz ab, dessen Zersetzungspunkt — wenn es rein ist — gegen 203° liegt. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Lösungen von Diphenyljodiniumchlorid und Quecksilberchlorid vereinigt, und es hat sich bei meinen Versuchen gezeigt, dass es ganz gleichgültig ist, ob man das Quecksilberchlorid in die Diphenyljodiniumchloridlösung eingiesst oder ob man umgekehrt und zwar so arbeitet, dass bei der Bildung des Doppelsalzes das Quecksilberchlorid stets im Ueberschuss vorhanden ist: in allen Fällen konnte nur die eine Substanz gewonnen werden, die sich gegen 203° zersetzt. Das Doppelsalz Chr. Hartmann-V. Meyer's[1]), $(C_6H_5)_2.JCl,HgCl_2$, das bei 172—175° unter Zersetzung schmilzt und 34.05 pCt. Quecksilber enthält, entstand auch dann nicht, wenn ich Phenyljodidchlorid und Phenylquecksilberchlorid zur Umsetzung brachte: auch in diesem Falle erhielt ich weisse Nadeln, die sich gegen 200° zersetzten. Beim Analysiren meines Quecksilberdoppelsalzes wurden 16.07 pCt. Chlor und 22.22 pCt. Quecksilber gefunden; auf die Formel $[(C_6H_5)_2JCl]_2, HgCl_2$ berechnen sich 15.71 pCt Chlor und 22.12 pCt. Quecksilber. Dass die vorstehende Verbindung in der That ein Doppelsalz des Quecksilberchlorids und nicht des Phenylquecksilberchlorids ist, wie früher vermuthet wurde, lässt sich leicht in der Weise beweisen, dass man wässrige Lösungen des Diphenyljodiniumchlorids mit Phenylquecksilberchlorid kocht, wobei keine Spur des Additionsproductes gebildet wird; weiter geht dies aber auch aus den folgenden Reactionen des Doppelsalzes hervor: 1. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung Schwefelquecksilber, 2. Ammoniak veranlasst einen weissen Niederschlag, wenn es mit der Lösung zusammentrifft, 3. Alkalilaugen scheiden aus der festen, ungelösten Verbindung gelbes Quecksilberoxyd ab; versetzt man dagegen die Lösungen des Doppelsalzes mit Laugen, so stellt sich weder Färbung noch Fällung ein. — Um Wiederholungen zu vermeiden, sei an diesem Orte gleich mitgetheilt, dass die vorstehenden

[1]) Diese Berichte 27, 1594.

Reactionen allen von mir geprüften Quecksilberdoppelsalzen der Jodiniumchloride eigen sind. Weiter harmoniren auch alle darin, dass sich ihr Jod durch Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen nicht nachweisen lässt, dasselbe wird aber zum grossen Theil in Form von grossen Blättern abgeschieden, wenn man die Quecksilberdoppelsalze im Rohr mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wie dies bei der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers geschehen ist.

II. *o*-Tolyl-phenyljodiniumverbindungen.

1. *o*-Tolylphenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)JCl$. Diese Verbindung wurde auf zweierlei Weisen dargestellt: durch Einwirkung von *o*-Tolyljodidchlorid auf Quecksilberdiphenyl und durch Einwirkung von *o*-Tolyljodidchlorid auf Phenylquecksilberchlorid und Eliminirung des Quecksilberchlorids aus dem entstehenden Doppelsalze mittels Schwefelwasserstoff. — Durch Eindampfen der auf diesen Wegen gewonnenen wässrigen Lösungen krystallisirt das Jodiniumchlorid aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es leicht rein in Form von kurzen, gedrungenen Prismen, die einen Schmelzpunkt von 213—214° besitzen.

2. *o*-Tolyl-jodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)JCl]_2,PtCl_4$. Versetzt man kalte Lösungen des Jodiniumchlorids mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt sofort ein gelbes, amorph erscheinendes Platindoppelsalz aus, das in Wasser sehr schwer löslich, aber so beständig ist, dass es mit Wasser gekocht werden kann. Erhitzt man die Lösung des salzsauren Salzes bis zum Kochen und fügt darauf nicht zu viel Platinchloridlösung hinzu, so bleibt das Lösungsgemisch anfangs klar und beim Erkalten scheiden sich aus demselben gelbe Nadeln des Platindoppelsalzes ab; bei langsamem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sich dasselbe gegen 191°, bei raschem Erhitzen dagegen bei 195°. — Weiter sei noch bemerkt, dass sich dasselbe Platindoppelsalz bildet, wenn man das entsprechende Quecksilberdoppelsalz mit Platinchlorid versetzt. — Beim Abglühen des aus dem Jodiniumchlorid dargestellten Doppelsalzes wurden 19.50 pCt. Platin, beim Abglühen des aus dem Quecksilberdoppelsalz gewonnenen dagegen 19.62 pCt. Platin statt 19.48 pCt. gefunden.

3. Das Quecksilberdoppelsalz entsteht bei der Darstellung des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorids; kocht man den aus dem Rührapparat gewonnenen abfiltrirten Rückstand mit Wasser aus, so hinterbleibt auch in diesem Falle Phenylquecksilberchlorid und aus der erkaltenden Lösung scheiden sich lange, weisse Nadeln des Quecksilberdoppelsalzes aus, die denen der Diphenylverbindung und auch denen des Quecksilberchlorides sehr ähnlich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei

135—137°. Ganz dasselbe Doppelsalz entsteht, wenn man Lösungen des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorids mit Quecksilberchloridlösungen zur Einwirkung bringt, und wenn man *o*-Tolyljodidchlorid mit Phenylquecksilberchlorid in Gegenwart von Wasser kocht.

4. *o*-Tolyl-phenyl-jodinium-bichromat, $[(C_6H_4 . CH_3).(C_6H_5)J]_2Cr_2O_7$, fällt als eigelber amorpher Niederschlag aus, sobald man kalte Kaliumbichromatlösung mit der kalten Lösung des Jodiniumchlorides versetzt. Erhitzt man dagegen die wässrige Lösung des Kaliumbichromats bis zum Kochen und trägt darauf nur so lange verdünnte Lösung des Jodiniumchlorides in jene ein, bis sich eine bleibende Ausfällung zeigt, so erhält man beim Erkalten des Lösungsgemisches goldgelbe Schuppen, die einen Zersetzungspunkt von 141—143° zeigen. Beim Analysiren dieses Bichromats wurden 12.5 pCt. Cr gefunden und 13.01 pCt. berechnet.

5. *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.J$, wird aus allen Salzlösungen der Base mit Jodkaliumlösung als weisse, amorphe Masse niedergeschlagen. In kochendem Wasser ist dieses Jodid etwas löslich, es scheidet sich aus demselben in kurzen, farblosen, durchsichtigen Prismen oder auch in Nadeln ab. Der Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkt der reinen Verbindung liegt bei ungefähr 165°; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden wiederum kleine, durchsichtige Prismen erhalten, deren Zersetzungspunkt bei 163° lag. Ich habe überhaupt die Beobachtung gemacht, dass der Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkt der Jodiniumjodide fällt, sobald man sie aus Alkohol umkrystallisirt; es rührt dies von einer geringen Zersetzung der Jodide durch Kochen mit Alkohol her, die von einer wahrnehmbaren Jodausscheidung begleitet ist. Dies dürfte auch wohl der Grund dafür sein, dass die Angaben über den Zersetzungspunkt des Diphenyljodiniumjodides nicht übereinstimmen; Chr. Hartmann und V. Meyer[1]) geben denselben für ihre aus Alkohol erhaltenen Nadeln als bei 175—176° liegend an, ich dagegen fand für die nicht umkrystallisirte Verbindung einen Zersetzungspunkt von 180—182°. Eisessig eignet sich garnicht mehr zum Umkrystallisiren der Jodiniumjodide; wurde das *o*-Tolyl-phenyljodiniumjodid in kochendem Eisessig aufgelöst, so wurde das Lösungsmittel durch das sich ausscheidende Jod stark gefärbt, und schon eine kleine Menge der Lösung, mit Wasser stark verdünnt, genügte, eine intensive Röthung des hinzugefügten Schwefelkohlenstoffes zu veranlassen. — Die Analyse des Jodides wurde nach Carius ausgeführt; es wurden 59.77 pCt. Jod gefunden, 60.19 pCt. berechnet. — Wird das einfache Jodid durch Kochen mit Jodtinctur zur Lösung gebracht, so scheidet sich beim Erkalten derselben ein in dunkelbraunen Prismen krystallisirendes Perjodid ab, das bei 105° schmilzt.

[1]) Diese Berichte 27, 507.

6. *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumnitrat, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.NO_3$, wurde durch doppelte Umsetzung des Jodiniumchlorids mit salpetersaurem Silber dargestellt; es ist eine in durchsichtigen, farblosen Prismen oder auch Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich bei 183—185° unter starkem Aufschäumen zersetzt. Bei der Ausführung des Zersetzungspunktes stellte sich merkwürdiger Weise einmal ein Zersetzungsverzug ein, und es erfolgte in Folge dessen der Zerfall der Substanz explosionsartig bei 192°. Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich. Bei der Jodbestimmung nach Carius wurden 37.57 pCt. Jod statt 35.57 pCt. gefunden, ein Zeichen dafür, dass das Nitrat noch durch etwas Chlorid verunreinigt war.

7. Das neutrale Sulfat, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J]_2SO_4$, bildet sich, wenn man 2 Mol. des Jodiniumchlorids in wässriger Lösung mit 1 Mol. Silbersulfat kocht; es krystallisirt in neutral reagirenden, kleinen, durchsichtigen Stäbchen (Prismen), die sich bei ungefähr 171° zersetzen.

8. Die wässrige Lösung der freien Base, des *o*-Tolyl-phenyl-jodiniumhydroxyds, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.OH$, lässt sich leicht dadurch darstellen, dass man die Lösung des Jodiniumchlorids mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds verreibt.

Die abfiltrirte Lösung der Base reagirt sehr stark alkalisch; beim Abdunsten derselben über festem Aetzkali und festem Chlorcalcium hinterbleibt zunächst ein durchsichtiger Syrup, der nach 14-tägigem Stehen fest und opak geworden ist. Ich lasse die Base augenblicklich über genannten Mitteln weiter stehen und hege die Hoffnung, dieselbe krystallisirt zu erhalten.

III. *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumverbindungen.

Diese Verbindungen werden in derselben Weise dargestellt wie die Orthoverbindungen.

1. Die freie Base bildet nach dem Eindunsten der stark alkalisch reagirenden, wässrigen Lösung einen Syrup, der nach längerem Stehen über Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium fest wird, und dann wie ein Firniss erscheint.

2. Das *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.Cl$, ist in Wasser leichter löslich, als die Orthoverbindung; dies ist der Grund für die Erscheinung, dass die Muttersubstanzen dieses Körpers, wenn sie 12 Stunden im Rührapparat bearbeitet werden, ganz auffällig vermindert werden. — Beim Eindampfen der aus dem Rührapparat erhaltenen Lösung des Chlorids wird dasselbe sofort rein erhalten; es bildet grofse, lange, dicke Prismen von weisser Farbe, die einen Schmelzpunkt von 208° besitzen.

3. Das Platindoppelsalz, $[(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.Cl]_2, PtCl_4$, fällt beim Zusammengiessen der dazu erforderlichen Lösungen als

hellgelbe, amorphe, flockige Masse aus, die sich nur sehr schwer in Wasser auflöst; beim Erkalten der wässrigen Lösung werden gelbe Nadeln gewonnen, die einen Zersetzungspunkt von 195—198° zeigen. Beim Abglühen des Doppelsalzes wurden 19.32 pCt. Pt gefunden, 19.48 pCt. Pt wurden berechnet.

4. Das Quecksilberchlorid-doppelsalz wird dargestellt wie das der Orthoverbindung; dasselbe krystallisirt aus concentrirten wässrigen Lösungen in sehr dünnen, weissen Schüppchen, die sich beim Abfiltriren ganz ähnlich wie die Blättchen des Chlorquecksilberäthyls zu einem Filz zusammenlagern; der Schmelzpunkt dieser Blättchen liegt bei 158—159°. Aus sehr verdünnten Lösungen krystallisirt dieses Paradoppelsalz in hellen, durchsichtigen, kleinen Prismen, die bei 157° schmelzen; niemals aber krystallisirt die Paraverbindung wie die Orthoverbindung in Nadeln.

5. Das Bichromat wird in langen, schönen, gelben Nadeln erhalten — die unter Explosion mit Feuererscheinung zwischen 155—157° schmelzen — wenn man in die kochend heisse Lösung des Kaliumbichromats so lange eine Lösung des Chlorids einträgt, bis sich der entstehende Niederschlag nicht mehr auflösen kann.

6. *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumjodid, $(C_6H_4.CH_3)(C_6H_5)J.J$, fällt bei seiner Darstellung mit Jodkalium als weisser Niederschlag und krystallisirt aus Wasser in Form von Nadeln; der Schmelz- und Zersetzungs-Punkt dieser Verbindung liegt genau bei 170°.

7. Das *p*-Tolyl-phenyl-jodiniumnitrat, dargestellt wie die entsprechende Orthoverbindung, ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt erst dann in grossen, farblosen, durchsichtigen Blättern aus, wenn das Wasser zum grössten Theil verdunstet ist. Der Schmelzpunkt des Nitrats liegt zwischen 138—140°.

IV. β-Naphtyl-phenyljodiniumverbindungen.

1. β-Naphtylphenyljodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.OH$. Die freie Base, aus dem Chlorid mit Silberoxyd erhalten, reagirt sehr stark alkalisch. Beim Verdunsten des Wassers der Lösung über Kaliumhydroxyd und Chlorcalcium, wurde nach längerem Stehen ein krystallinischer, noch stark alkalisch reagirender Rückstand erhalten, der die reine, feste Base zu repräsentiren scheint.

2. β-Naphtylphenyljodiniumchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl$, dargestellt wie die obigen Chloride, wurde zunächst aus der ursprünglichen Lösung dem Rührapparat entnommen, als eine unreine, krystallinische, bei 172-178° schmelzende Masse gewonnen; aus Alkohol umkrystallisirt, schied sich die Verbindung in kleinen Rosetten aus, die aus Nädelchen zusammengefügt waren; der Schmelzpunkt war durch das Umkrystallisiren auf 186° gestiegen. Wird ein solches Product, das immer noch unrein ist, in Wasser aufgelöst, und die

Lösung mit Salzsäure versetzt, so fällt das Jodiniumchlorid fast quantitativ und zwar schneeweiss aus. Unter dem Mikroskop repräsentirt diese Fällung unausgebildete, kurze, nadelförmige Blättchen, die bei 197° schmelzen.

3. Das β-Naphtylphenyljodiniumchlorid-Platinchlorid, $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl]_2, PtCl_4$, wurde aus den bei 197° schmelzenden Krystallen des Jodiniumchlorids dargestellt; es ist eine gelbe Verbindung, deren Zersetzungspunkt zwischen 171—173° liegt. Bei der Platinbestimmung des Platindoppelsalzes wurden 18.20 pCt. Platin gefunden, 18.17 pCt. berechnet. In Wasser ist diese Verbindung fast unlöslich.

4. β-Naphtylphenyljodiniumjodid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.J$, zeigte einen Schmelz- und Zersetzungs-Punkt von 156—160°; liegt es am Licht, so wird es, wie alle diese Verbindungen, gelb.

B. Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Quecksilberäthyl und Aethylquecksilberchlorid.

a) Einwirkung des Jodidchlorids auf Quecksilberäthyl.

Vereinigt man Phenyljodidchlorid und Quecksilberäthyl mit oder ohne Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so gelangt man zu demselben Resultate: es bildet sich in keinem Falle Phenyläthyljodiniumchlorid, sondern es entstehen stets die folgenden drei Körper: 1. Aethylquecksilberchlorid, 2. Chloräthyl und 3. Jodbenzol nach der Gleichung:

$$H_5C_6JCl_2 + Hg(C_2H_5)_2 = ClHgC_2H_5 + ClC_2H_5 + JC_6H_5.$$

Alle drei Körper lassen sich leicht neben einander nachweisen: 1. Das Chloräthyl entwickelte sich als Gas, das mit schön grün umsäumter Flamme brannte; bei der Einwirkung von 1 g Phenyljodidchlorid auf 1 g Quecksilberäthyl wurde der Versuch, nachdem über 60 ccm Chloräthyl aufgefangen und geprüft worden waren, unterbrochen; nach der Berechnung mussten unter normalen Bedingungen 86.5 ccm des Gases erhalten werden. 2. Das freigewordene Jodbenzol wurde dem festen, weissen Aethylquecksilberchlorid, das damit durchtränkt war, mittels Aether entzogen. 3. Das durch Ausziehen mit Aether hinterbleibende Aethylquecksilberchlorid wurde aus Alkohol umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt lag zwischen 190—193°.

Die Einwirkung der aufeinander reagirenden Verbindungen geht sehr langsam vor sich; der oben angedeutete Versuch nahm ungefähr 6 Tage in Anspruch.

b) Einwirkung des Phenyljodidchlorids auf Aethylquecksilberchlorid in der Hitze.

Phenyljodidchlorid wirkt auf mit Wasser übergossenes Aethylquecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wie es scheint nicht

ein; erhitzt man aber ein solches Gemisch bis zum Kochen, so entstehen, wie durch einen Versuch bewiesen wurde: 1. Chloräthyl, 2. Quecksilberchlorid und 3. Jodbenzol, aber keine Spur einer Jodiniumverbindung. Die Umsetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

$$H_5C_6JCl_2 + ClHgC_2H_5 = ClC_2H_5 + HgCl_2 + JC_6H_5.$$

Das Chloräthyl wurde auch bei diesem Versuche wieder aufgefangen und untersucht, das Jodbenzol destillirte als Oel über mit Phenyljodidchlorid, das ebenfalls mit Wasserdämpfen übergeht; das Quecksilberchlorid aber blieb im Versuchskolben gelöst zurück, es lieferte mit Natronlauge eine gelbe Fällung von Quecksilberoxyd, mit Jodkalium rothes Quecksilberjodid.

Durch diese meine Arbeit ist nunmehr mit Sicherheit constatirt, dass sich mit den Jodidchloriden und den metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers keine fettaromatische, wohl aber einfache und gemischte, rein aromatische Jodiniumverbindungen bilden lassen.

Fettaromatische Jodiniumverbindungen entstehen bis jetzt nur auf einem einzigen und zwar auf dem von mir gangbar gemachten Wege: durch die Einwirkung der Jodidchloride auf die Silberverbindungen der wahren Acetylene. Auch diese Arbeit habe ich bereits weiter fortgesetzt und die von mir erhaltenen Resultate sprechen dafür, dass gedachte Reaction eine ganz allgemeine ist.

Freiburg i. B., den 6. April 1898.

157. A. Bistrzycki und E. Fynn: Ueber die Amide zweier substituirter *o*-Aldehydosäuren[1]).

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Nov. 1895 von Hrn. A. Bistrzycki.)

Die normalen Amide der *o*-Aldehydosäuren dürften einiges Interesse beanspruchen, weil man erwarten könnte, dass sie zu einer Reihe von Orthocondensationen zwischen den Seitenketten verwendbar wären. Leider ist es bisher trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, die normalen Amide der beiden wichtigsten *o*-Aldehydosäuren, der Phtalaldehydsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CHO}$, und der Opiansäure, $(CH_3O)_3C_6H_2<^{COOH}_{CHO}$, darzustellen. Man kennt zwar ein Ammoniakderivat der Phtalaldehydsäure[2]), welchem die Bruttoformel des Amids

[1]) Vergl. Enrique Fynn, Zur Kenntniss der substituirten Orthoaldehydosäuren. Berner Inaug.-Dissertation, Berlin 1898.

[2]) Racine, Ann. d. Chem. 239, 91.

zukommt, doch ist es sehr wahrscheinlich nicht als das normale Amid, $C_6H_4<^{CO.NH_2}_{CHO}$, sondern als ein Derivat der desmotropen Form der Phtalaldehydsäure, $C_6H_4<^{CO}_{CH}>O_{OH}$, also als Exo[1])-Aminophtalid, $C_6H_4<^{CO}_{CH}>O_{NH_2}$, zu betrachten. Von der Opiansäure ist weder das der normalen, noch das der desmotropen Form entsprechende Amidoderivat bekannt.

Wohl aber ist es K. Tust[2]) gelungen, ein Amid der Bromopiansäure darzustellen, dem er, allerdings ohne Angabe von Gründen, die normale Constitution, $(CH_3O)_2C_6HBr<^{CO.NH_2}_{CHO}$, zuschreibt.

Wir haben dieses Amid sowie das bisher unbekannte der analogen Nitroopiansäure etwas eingehender untersucht und geprüft, ob beide zu intramolekularen Condensationen zwischen den Seitenketten neigen, Versuche, die nur theilweise (vergl. die folgende Abhandlung) Erfolg hatten.

Nach den Angaben von Tust entsteht aus Bromopiansäure und Phosphorpentachlorid ein Trichlorid, $(CH_3O)_2C_6HBr<^{COCl}_{CHCl_2}$, das beim Kochen mit starkem wässrigem Ammoniak das genannte Amid liefert. Wir wiederholten diese Versuche, indem wir die Vorschrift von Tust möglichst streng befolgten, und erhielten auch zunächst ein Chlorid, das völlig der Beschreibung von Tust entsprach, bis auf eine unerhebliche Differenz im Schmelzpunkt, den wir bei 98—99° fanden, 2° niedriger als Tust. Unseren Analysen zufolge, zu denen uns der Befund beim Nitroopiansäurechlorid (s. unten) veranlasste, ist jedoch das von uns dargestellte Chlorid ein Monochlorid,

$$(CH_3O)_2C_6HBr<^{COCl}_{CHO}.$$

$C_{10}H_8BrClO_4$. Ber. C 39.02, H 2.60, Br 26.02, Cl 11.54.
Gef. » 39.48, » 2.88, » 26.22, » 11.48.

Ein Versuch, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Phosphorpentachlorid und längeres Erwärmen des Gemisches zu einem Trichlorid zu gelangen, lieferte uns auch nur das Monochlorid. Wie es scheint, hatte auch Tust nur das Monochlorid in Händen und hatte die Kohlenstoffbestimmung, auf die er seine Trichloridformel stützt, ihm zufällig einen unrichtigen Werth ergeben.

Das aus dem Monochlorid dargestellte Bromopiansäureamid zeigte gleichfalls die von Tust angegebenen Eigenschaften; nur fanden wir den Schmelzpunkt der aus Chloroform umkrystallisirten Substanz

[1]) Baeyer, diese Berichte 17, 962.
[2]) Diese Berichte 25, 1997.

bei 200°, während Tust, der sein Amid aus Wasser umkrystallisirt hatte, 180° angiebt. Das bewog uns, auch unser Amid zu analysiren.

$C_{10}H_{10}NBrO_4$. Ber. C 41.66, H 3.47.
Gef. » 41.96, » 3.74.

Diese Zahlen stimmem mit den von Tust erhaltenen genügend überein.

Man konnte von vornherein erwarten, dass das so erhaltene Amid der Bromopiansäure das normale sei, da dieselbe weniger[1]) geneigt ist, in ihrer desmotropen Form zu reagiren, als die nicht bromirte Säure. Sicherer noch ergiebt sich die normale Constitution des Bromopiansäurechlorids und damit wohl auch die des Amids aus der von dem Einen von uns gemeinsam mit E. Fink festgestellten Thatsache, dass das Bromopiansäurechlorid mit Methylalkohol denselben Ester liefert, der auch aus bromopiansaurem Silber und Methyljodid erhalten werden kann, der also — auf Grund der letzteren Bildungsweise — als ein normaler Ester zu betrachten ist[2]).

Ganz so wie die Brom- bildet auch die Nitro-Opiansäure ein Chlorid und ein Amid, die wir gleichfalls als Derivate der normalen Säureform ansehen aus genau den gleichen theoretischen und experimentellen Gründen, die für die analogen Bromopiansäureabkömmlinge soeben angeführt wurden.

Nitroopiansäurechlorid, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)<^{COCl}_{CHO}$, entsteht beim Zusammenbringen von Nitroopiansäure (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (2 Mol.) unter heftiger Reaction, die zum Schluss durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Das zähflüssige Reactionsproduct wurde mit Eiswasser zerrieben, bis es fest geworden war, sofort abgesaugt, sehr scharf abgepresst und aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Schwach gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 137 - 138°. Leicht löslich in heissem Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Aether und in Ligroïn.

$C_{10}H_8NClO_6$. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 12.95.

Nitroopiansäureamid, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)<^{CO.NH_2}_{CHO}$. Beim Kochen des Chlorids mit starkem wässrigem Ammoniak verwandelt es sich schnell in strohgelbe, glänzende Nadeln, die nach mehrmaligem

[1]) Vergl. K. Tust, diese Berichte 25, 2002; Bistrzycki und Oehlert, ebenda 27, 2640.

[2]) Vergl. Wegscheider, Monatsh. für Chem. 17, 111. — Die Untersuchungen von E. Fink und mir über die Ester der Brom- und der Nitro-Opiansäure haben wir noch nicht veröffentlicht, weil sie noch vervollständigt werden müssen. Erwähnt sei, dass sich von beiden Säuren nur je eine Reihe von Estern ableitet, im Gegensatz zur Opian- und zur Phtalaldehyd-Säure. Vergl. E. Fink's Berner Inaug.-Dissertation, Berlin 1895.

Bistrzycki.

Umkrystallisiren aus Wasser bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser und Eisessig, schwieriger in Chloroform.

$C_{10}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 47.24, H 3.93, N 11.02.
Gef. » 47.35, » 4.06, » 11.11.

Die beiden Amide sollten in erster Linie zum Versuche einer Opiazon-Synthese verwandt werden: Wenn es gelang, diese *o*-Aldehydoamide in die zugehörigen *o*-Aldoximamide überzuführen, so durfte man hoffen, aus letzteren durch Wasserabspaltung zu den entsprechenden Opiazonderivaten zu gelangen:

$$[(CH_3O)_2C_6HBr]<\begin{matrix}CO\,NH_2\\CHO\end{matrix} \rightarrow [\text{dto.}]<\begin{matrix}CO\,.\,NH_2\\CH:NOH\end{matrix}$$
$$\rightarrow [\text{dto.}]<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\CH:N\end{matrix}.$$

Um das so möglicherweise synthetisch zu erhaltende, bisher noch unbekannte Bromopiazon vorerst kennen zu lernen und dann eventuell leichter auffinden zu können, wurde es zunächst in der üblichen Weise aus Bromopiansäure und Hydrazin hergestellt, nach der von C. Liebermann und dem Einen von uns[1]) angegebenen Methode zur Darstellung von Opiazon (und Phtalazon).

Bromopiazon, $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO\,.\,NH\\CH:N\end{matrix}$. Eine concentrirte, heisse Lösung von 2 Theilen Bromopiansäure in verdünntem Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.9 Theilen Hydrazinsulfat und 3 Theilen krystallisirtem Natriumacetat versetzt und das Gemisch eine halbe Stunde auf einem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Während dessen, sowie beim Erkalten der Lösung, schied sich das gebildete Bromopiazon in langen, verfilzten, farblosen Nadeln aus, welche aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Schmp. 231—232°. Leicht löslich in heissem Alkohol und in Eisessig. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

$C_{10}H_9N_2BrO_3$. Ber. C 42.10, H 3.13, N 9.98.
Gef. » 41.92, » 3.59, » 10.19.

Acetylbromopiazon, $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO\,.\,N\,.\,CO\,CH_3\\CH:N\end{matrix}$, entsteht bei kurzem Kochen des Bromopiazons mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus heissem Eisessig, nach Zusatz von etwas Wasser, in farblosen Nadeln vom Schmp. 173°.

$C_{12}H_{11}N_2BrO_4$. Ber. N 8.56. Gef. N 8.76.

---

[1]) Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 532. Vergl. auch Gabriel und Neumann, ebenda 523.

Das analoge Nitroopiazon ist bereits von V. Jacobson[1]) beschrieben worden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Brom- und auf Nitro-Opiansäureamid.

Die in der Ueberschrift genannte Reaction verläuft in beiden Fällen durchaus nicht glatt. Es entstehen Gemische von Körpern merkwürdiger Natur. Da es uns hier nur darauf ankam, festzustellen, ob diese Verbindungen sich für die gewünschte Opiazonsynthese eignen oder nicht, haben wir sie noch nicht so eingehend untersucht, wie es von anderen Gesichtspunkten[2]) aus zu wünschen wäre, behalten uns aber vor, dies gelegentlich nachzuholen.

I. 4 g Bromopiansäureamid und 1.5 g salzsaures Hydroxylamin wurden mit 12 g Alkohol (von 80 Gew.-Proc.) 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Hierbei schied sich eine weisse, krystallinische Masse aus. Diese wurde abfiltrirt, das Filtrat wieder mit etwas salzsaurem Hydroxylamin versetzt und weiter gekocht, wobei ein geringer Niederschlag abermals ausfiel. Die vereinigten Niederschläge wurden mit kalter Sodalösung zerrieben, wobei die Hauptmenge (A) ungelöst blieb, während ein kleiner Antheil mit röthlicher Farbe in Lösung ging. Aus dieser Lösung schied sich bei Zusatz von Salzsäure eine weisse Verbindung (B) aus (s. unten).

Der Körper A ist in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, ausser in heissem Eisessig, aus dem er in schönen Nadeln krystallisirt, welche bei 267° unter starker Zersetzung schmelzen.

$C_{10}H_{11}N_2BrO_4$. Ber. C 39.60, H 3.63, N 9.24.
Gef. » 39.31, » 3.34, » 9.06.

Die Verbindung besitzt also anscheinend die Zusammensetzung des gewünschten Oxims, $(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{smallmatrix}CO.NH_2\\CH:N.OH\end{smallmatrix}$, doch ist es fraglich, ob hier wirklich ein Oxim vorliegt. Das Verhalten gegen kochendes Essigsäureanhydrid spricht nicht dafür.

Um nämlich durch intramolekulare Wasserabspaltung zu dem gewünschten Bromopiazon, bezw. seinem oben beschriebenen Acetylderivat zu gelangen, wurde das vermeintliche Oximamid zunächst mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit kaltem Wasser durchgeschüttelt und die ausgeschiedene feste Substanz nach einigem Stehen abfiltrirt. Aus heissem

[1]) Diese Berichte 27, 1423.

[2]) Schon die Thatsache, dass die Aldehydgruppe, welche sowohl im Brom- wie im Nitro-Amid zwischen zwei stark sauren Orthosubstituenten steht, überhaupt mit salzsaurem Hydroxylamin reagirt, ist interessant, mehr noch die Art der Reaction, bei welcher sonderbare Umlagerungen eintreten können (vergl. z. B. Feith und Davies, diese Berichte 24, 3546).

Eisessig umkrystallisirt, bildet letztere farblose Täfelchen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, unlöslich sind und bei 242° schmelzen.

Das gewünschte Acetylbromopiazon war also nicht entstanden, vielmehr scheint der (allerdings nicht befriedigend stimmenden) Analyse zu Folge, nur eine einfache Acetylirung des Ausgangsmaterials eingetreten zu sein:

$C_{10}H_{10}N_2BrO_4(C_2H_2O)$. Ber. C 41.71, H 3.77, N 8.12.
Gef. » 41.96, » 3.35, » 8.08.

Diese Acetylirung durch kochendes Essigsäureanhydrid, welches Aldoxime gewöhnlich in die zugehörigen Nitrile überführt, scheint darauf hinzudeuten, dass das Ausgangsmaterial in Wirklichkeit kein Oximamid ist[1]).

Auch durch Ueberhitzen mit Essigsäureanhydrid oder durch Anwendung anderer wasserentziehender Mittel gelang es nicht, den Körper (A) von der Formel $C_{10}H_{11}N_2BrO_4$ in das gesuchte Opiazonderivat überzuführen. Wir wandten uns daher zur Untersuchung des oben erwähnten Körpers B. Ein kleiner Theil desselben hatte sich, gemischt mit der Verbindung A, ausgeschieden; ein erheblich grösserer Antheil wurde jedoch aus der von diesem Gemisch abfiltrirten alkoholischen Mutterlauge gewonnen, indem letztere bis fast zur Trockne abgedunstet wurde. Der dabei ausgeschiedene weisse Körper wurde mit kaltem Wasser gewaschen und in kalter Sodalösung gelöst, um ihn von geringen Beimengungen der Verbindung A zu befreien. Die filtrirte, rothe, alkalische Lösung ergab bei Zusatz von Salzsäure einen weissen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirte. Sie sind in der Hitze leicht löslich in verdünntem Alkohol und in Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser und in Benzol und zersetzen sich nach vorheriger Schwärzung bei 227°.

$C_{10}H_8NBrO_5$. Ber. C 39.74, H 2.65, N 4.64.
Gef. » 39.74, » 2.90, » 4.53.

Der Analyse zu Folge ist die Verbindung aus dem Bromopiansäureamid durch Oxydation entstanden:

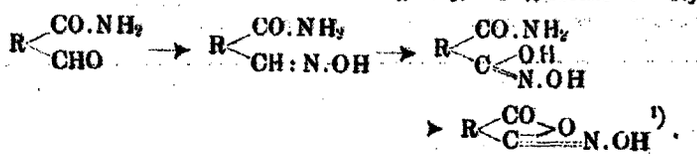
$$C_{10}H_{10}NBrO_4 + O_2 = C_{10}H_8NBrO_5 + H_2O.$$

Eine oxydative Wirkung des salzsauren Hydroxylamins ist schon mehrfach beobachtet[2]) worden. Ueber den Gang der Reaction und die Constitution der entstandenen Verbindung können wir noch nichts

[1]) Es wäre andererseits nicht unmöglich, dass eine zwischen zwei stark sauren *o*-Substituenten stehende Aldoximgruppe der Nitrilbildung weniger leicht zugänglich wäre, als es sonst der Fall ist.

[2]) Biltz, diese Berichte 29, 2080, wo auch frühere Beobachtungen dieser Art citirt werden.

Sicheres angeben; doch halten wir die in den folgenden Schematen angedeutete Reactionsart für sehr wohl möglich [$(CH_3O)_2C_6HBr < = R$]:



Die erhaltene Verbindung lässt sich durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid monacetyliren. Das Acetylproduct wurde aus einer Lösung in heissem Eisessig durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Form von Tafeln erhalten, die bei 159° schmelzen, in Alkohol löslich, in Benzol, sowie in Sodalösung unlöslich sind.

$C_{10}H_7NBrO_5(COCH_3)$. Ber. C 42.10, H 2.93.
Gef. » 41.89, » 3.23.

Erwähnt sei noch, dass der Körper B bei der Einwirkung von Hydroxylamin-Chlorhydrat auf Bromopiansäureamid in grösserer Menge als A erhalten wurde, ferner, dass weder Phenylhydrazin noch Hydrazin mit dem genannten Amid zur Reaction gebracht werden konnten.

II. Lässt man salzsaures Hydroxylamin auf Nitroopiansäureamid unter genau den gleichen Bedingungen reagiren, wie sie für das analoge Bromamid angegeben worden sind, so erhält man gleichfalls 2 Verbindungen, eine in Sodalösung unlösliche und eine darin lösliche, von denen sich aber nur die erstere, in sehr geringer Menge entstehende, in reiner Form darstellen liess. Der in Soda unlösliche Körper wurde aus Eisessig umkrystallisirt. In den übrigen gewöhnlichen Solventien ist er so gut wie unlöslich. Gelbe Nadeln, die bei 265° unter Zersetzung schmelzen. Sie besitzen, wie das analoge Bromderivat, die Zusammensetzung des zu erwartenden Oximamids, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2) < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CH:N.OH \end{matrix}$.

$C_{10}H_{11}N_3O_6$. Ber. C 44.60, H 4.08, N 15.61.
Gef. » 44.88, » 4.20, » 15.35.

Jedoch erweckt auch hier das Verhalten der Verbindung gegen kochendes Essigsäureanhydrid, durch das sie acetylirt wird, Zweifel an ihrer Oximnatur.

Acetylderivat. Dargestellt ganz wie die analoge Bromverbindung. Krystallisirte aus Eisessig in Täfelchen vom Zersetzungspunkt 246°, die jedoch durch eine geringe Menge einer zweiten Verbindung

[1]) Vergl. das Phtalimidoxim, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} > NH$, $N.OH$, von G. Müller, diese Berichte 19, 1498.

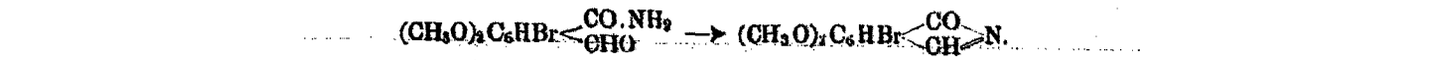
verunreinigt waren und trotz vielfachen Umkrystallisirens davon nicht völlig befreit werden konnten.

$C_{10}H_{10}N_2O_5(C_2H_3O)$. Ber. C 46.30, H 4.18.
Gef. » 46.69, » 3.93.

Die Analyse lässt erkennen, dass keine intramolekulare Wasserabspaltung erfolgt ist.

Die erwartete Opiazonbildung liess sich also weder beim Brom-, noch beim Nitro-Opiansäureamid herbeiführen.

Schliesslich wurde noch versucht, aus dem Bromopiansäureamid selbst Wasser in der Art abzuspalten, dass zwischen der Amid- und der Aldehyd-Gruppe eine Orthocondensation [1]) stattfände:



Zu diesem Zwecke wurde das Amid kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, blieb aber dabei unverändert. Dagegen trat eine Reaction ein, als 2 Theile des Amids mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und einem Theil entwässertem Natriumacetat 30 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt wurden. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit kaltem Wasser durchgeschüttelt und einige Zeit sich selbst überlassen. Dabei schieden sich kleine, weisse Krystalle aus, die aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt wurden. Nadeln, leicht löslich in heissem Benzol und in Aether. Schmp. 150°. Die Analysen lehrten, dass die erhoffte Wasserabspaltung nicht eingetreten war, sondern dass sich ein Diacetylderivat, $C_{10}H_8BrNO_4(C_2H_3O)_2$, gebildet hatte.

$C_{14}H_{14}NBrO_6$. Ber. C 45.16, H 3.76, N 3.76, Br 21.50.
Gef. » 45.58, » 4.03, » 3.79, » 21.68.

Wie es endlich doch gelang, eine Orthocondensation zwischen der Aldehyd- und der Säureamid-Seitenkette herbeizuführen, wird in der folgenden Abhandlung gezeigt werden.

---

[1]) Vergl. über eine anscheinend ähnliche Condensation: Cassirer, diese Berichte 25, 3020.

158. A. Bistrzycki und E. Fink: Ueber Condensationsproducte aus den Amiden zweier *o*-Aldehydosäuren[1]).

[Vorgetragen in der Sitzung vom 11. November 1895 von Hrn. A. Bistrzycki.]

Nachdem es gelungen war[2]), die normalen Amide zweier *o*-Aldehydosäuren, das Brom- und das Nitro-Opiansäureamid,

$$(CH_3O)_2C_6HX<\begin{matrix}CO.NH_2\\CHO\end{matrix},$$

darzustellen, lag es nahe, zu versuchen, ob sich daraus durch intramolekulare Wasserabspaltung Derivate des *m*-Indolons, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>N$, erhalten liessen, das C. Liebermann und der Eine von uns[3]) schon vor Jahren aus Phtalaldehydsäure und Ammoniak zu gewinnen sich bemüht hatten.

Jene Condensation zwischen der Amid- und der Aldehyd-Gruppe liess sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (auch bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat) nicht herbeiführen, wie am Schlusse der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist. Wir griffen daher zu einem anderen wasserentziehenden Mittel, dem Phosphoroxychlorid.

Brompropiansäureamid und Phosphoroxychlorid.

Bis-Brom-*m*-Opindolon, $(C_{10}H_8NBrO_3)_2$.

Uebergiesst man 5 g Bromopiansäureamid mit 12.5 g Phosphoroxychlorid, so löst sich das Amid unter Wärmeentwickelung mit anfangs rother, später mehr in violet übergehender Färbung. Nach einigen Minuten erwärmt man das Gemisch gelinde, um die Reaction zu beenden, bis es eine permanganatähnliche Farbe angenommen hat, und giesst dann die Flüssigkeit in Wasser, wobei sich eine bräunliche, amorphe Masse ausscheidet, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so wenig löslich ist, dass sie nicht umkrystallisirt werden konnte. Sie wurde daher mit Wasser gut ausgewaschen, mit Eisessig ausgekocht, mit verdünnter Essigsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen und so in sehr guter Ausbeute als schwach bräunlich gefärbtes Pulver erhalten, das bei 325° noch nicht schmilzt.

$(C_{10}H_8NBrO_3)_x$.	Ber. C 44.44,	H 2.96,	N 5.18,	Br 29.63.
	Gef. » 44.39,	» 3.21,	» 5.48,	» 29.51.

---

[1]) Vergl. Edward Fink, Ueber Condensationsproducte aus *o*-Aldehydo-Säureamiden. Berner Inaug.-Dissertation. Berlin 1895.

[2]) K. Tust, diese Berichte 25, 1997, sowie A. Bistrzycki u. E. Fynn, vorstehende Abhandlung.

[3]) C. Liebermann und A. Bistrzycki, diese Berichte 26, 531.

Der Analyse zu Folge ist der vorliegende Körper entstanden, indem aus dem Bromopiansäureamid die Elemente eines Moleküls Wasser abgespalten worden sind. Allein schon eine oberflächliche Untersuchung der neuen Verbindung lässt erkennen, dass dieser Vorgang sehr wahrscheinlich nicht im Sinne des einfachen Schemas:

$$(CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO.NH_2\\CHO\end{matrix} - H_2O = (CH_3O)_2C_6HBr<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>N$$

erfolgt ist. Schon die physikalischen Eigenschaften der Substanz im Vergleich mit dem unten beschriebenen Reductionsproduct der Formel $C_{10}H_{10}NBrO_3$ deuten vielmehr darauf hin, dass auch hier ein polymeres und zwar höchst wahrscheinlich dimolekulares Product entstanden ist, ganz wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Opiansäure, wobei Liebermann und Bistrzycki (a. a. O.) nicht das monomolekulare Dimethoxy-*m*-Indolon, $(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>N$, sondern einen dimolekularen Körper erhielten, dem sie die (durch tautomere Umlagerung zu erklärende) Formel:

$$(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}C(OH)\\C\end{matrix}>N \quad N<\begin{matrix}C(OH)\\C\end{matrix}>C_6H_2(OCH_3)_2$$

zuschreiben. Das eben erwähnte, noch unbekannte Dimethoxy-*m*-Indolon nennen wir im Folgenden kurz *m*-Opindolon und bezeichnen unsere Verbindung demnach als Bis-Bromopindolon. Die Auffassung, dass letzteres eine dimere [1]) Verbindung sei, wird dadurch bestätigt, dass es sich in ein Reductionsproduct überführen lässt, dem der Analyse nach die einfachste Formel $C_{10}H_9NBrO_3$ zukommt. Diese steht aber mit dem Gesetz der paaren Atomzahlen in Widerspruch, ist also (mindestens) zu verdoppeln zu $C_{20}H_{18}N_2Br_2O_6$, entsprechend der angenommenen Formel des Bromopindolons, $C_{20}H_{16}N_2Br_2O_6$.

Erinnert man sich der zahlreichen dimeren Verbindungen, welche aus der Phtalsäure erhalten werden können, z. B. des Diphtalyls und seiner Verwandten, so kann die Bildung dimerer Producte aus der Opiansäure, dem dimethoxylirten Halbaldehyd der Phtalsäure, nicht auffallen.

In welcher Weise das Bromopindolon sich dimerisirt hat, lässt sich mit völliger Sicherheit nicht angeben. Weil das Bis-Dimethoxymetaindolon von Liebermann und Bistrzycki mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine ganz ähnliche Farbenreaction giebt wie das Tetramethoxydiphtalyl von Goldschmiedt und Egger [2]),

$$(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O \quad O<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>C_6H_2(OCH_3)_2,$$

[1]) Ich halte es für zweckmässig, statt der schleppenden Bezeichnungen »dimolekulare Polymerie, dimolekulares Polymeres, dimolekular, dimolekularisiren« die kurzen und leicht verständlichen Ausdrücke »Dimerie, Dimeres, dimer, dimerisiren« etc. und analog »Trimerie, trimer« u. s. w. zu gebrauchen. B.

[2]) Monatsh. f. Chem. 12, 61.

nehmen Erstere an, dass ihre Verbindung nicht die zunächst liegende Formel $<^{CO}_{CH}>N-N<^{CO}_{CH}>$ besitze, sondern, dass in Folge einer tautomeren Umlagerung der Atomcomplex $<^{C(OH)}_{C}>N\ N<^{C(OH)}_{C}>$ entstanden sei, der dem obigen Diphtalylderivat ganz analog gebaut ist.

Das Bis-Bromopindolon zeigt nun die Reaction der Verbindung von Goldschmiedt und Egger nicht. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rother Farbe, die durch eine Spur Salpetersäure in gelb übergeht (nicht in königsblau wie bei Goldschmiedt und Egger). Wir glauben daher nicht, das Bromproduct als der Substanz von Goldschmiedt und Egger analog constituirt betrachten zu müssen [1]), sondern halten es für einfacher und zweckmässiger, ihm die Formel:

$$(CH_3O)_2C_6HBr<^{CO}_{CH}>N-N<^{CO}_{CH}>C_6HBr(OCH_3)_2$$

zuzuschreiben. Doch sind auch noch andere Formeln discutirbar. Interessant ist die Isomerie des Bis-*m*-Indolonkernes mit dem Indigo.

Die Reduction des Bis-Bromopindolons

führt zu zwei Producten, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt werden können:

5 g Bis-Bromopindolon und $2^1/_2$ g granulirtes Zinn werden mit Eisessig angefeuchtet und mit rauchender Salzsäure übergossen. Unterlässt man den Zusatz von Eisessig, so verläuft die Reaction sehr träge, weil Salzsäure allein die Substanz zu wenig benetzt. Die anfangs heftig verlaufende Reaction muss durch Kühlung gemässigt werden, damit das Opiansäurederivat unter dem Einfluss der heissen rauchenden Salzsäure nicht entmethylirt werde [2]). Schliesslich wird die Reduction durch 3-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt; dann werden 200 ccm Wasser hinzugefügt und das Ganze 10 Stunden sich selbst überlassen. Wird nun der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und längere Zeit mit 500 ccm Wasser gekocht, so geht ein beträchtlicher Theil in Lösung, die Hauptmenge (etwa 2 g) bleibt ungelöst.

Dihydro-Bis-Brom-*m*-Opindolon, $C_{20}H_{18}N_2Br_2O_6$.

Der unlösliche Antheil wurde nochmals mit Wasser ausgekocht, in Eisessig gelöst und die filtrirte Lösung durch vorsichtigen Wasser-

[1]) Die Brom- und die Nitro-Opiansäure liefern öfters anders constituirte Derivate als die Opiansäure; vergl. z. B. Bistrzycki und Cybulski, diese Berichte 25, 1988.

[2]) Prinz, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, 353.

zusatz langsam gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode wurde die Substanz als weisser Niederschlag erhalten, der in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, sehr schwer oder gar nicht löslich ist. Er krystallisirt aus heissem Eisessig in rhomboëdrischen Formen. Das Umkrystallisiren ist jedoch mit so grossen Verlusten verknüpft, dass wir uns mit der oben genannten Art der Reinigung begnügen mussten.

$C_{20}H_{18}N_2Br_2O_6$. Ber. C 44.28, H 3.32,
Gef. » 44.03, 44.43, » 3.40, 3.48.

Der Analyse zufolge ist die Substanz als Dihydro-Bisbromopindolon aufzufassen. Auch sie schmilzt bei 325° noch nicht. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. In rauchender Schwefelsäure ist sie erst nach längerem Kochen und auch dann nur sehr mangelhaft löslich, besitzt also nicht die basischen Eigenschaften, welche das dihydrirte Bisdimethoxymetaindolon von Liebermann und Bistrzycki (a. a. O. S. 539) aufweist. Bei einem Acetylirungsversuch blieb die Verbindung unverändert.

Bromhemipinisoimidin, $(CH_3O)_2C_6HBr\langle\begin{matrix}C(OH)\\CH_2\end{matrix}\rangle N$.

Der durch Kochen in Lösung gegangene, vom obigen unlöslichen Dihydroderivat durch Filtriren getrennte Antheil des Reductions-Rohproductes krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in kleinen, weissen Nadeln (etwa 1.5 g) die durch Umkrystallisiren erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol-Ligroïn gereinigt wurden. Schmelzpunkt 203°.

$C_{10}H_{10}NBrO_3$. Ber. C 44.11, H 3.67,
Gef. » 44.45, 43.65, » 3.93, 3.70[1]).

Dieses Reductionsproduct ist also durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen aus dem Bisbromopindolon entstanden und ist augenscheinlich monomolekular, wie seine Löslichkeit in Alkohol, Benzol, sogar in siedendem Wasser erkennen lässt. Seiner Entstehungsweise nach kommt ihm eine der beiden folgenden Structurformeln zu

I. $(CH_3O)_2C_6HBr\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\rangle NH$, oder II. $(CH_3O)_2C_6HBr\langle\begin{matrix}C(OH)\\CH_2\end{matrix}\rangle N$.

Der Formel I nach wäre der Körper ein substituirtes Phtalimidin und müsste dann, in Analogie mit diesem, mit Säuren Salze bilden und mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat liefern können. Da beides nicht der Fall ist, ist Formel I ausgeschlossen. Wenn, wie wir demnach annehmen müssen, der Körper nach der Formel II constituirt

[1]) Weitere Analysen siehe unten.

ist, wäre er am richtigsten als ein Pseudoimidin zu bezeichnen. Da dieser Name aber bereits einer Verbindung[1]) ertheilt ist, die möglicherweise nach dem Schema $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:NH\\ >O\\ CH_2\end{matrix}\right.$ construirt ist, nennen wir unser bromirtes Derivat Bromhemipiniisoimidin. Dasselbe (1 g) giebt, mit entwässertem Natriumacetat (1 g) und Essigsäureanhydrid (2 g) einige Minuten gekocht, ein

Acetylproduct, $(CH_3O)_2C_6HBr\left\langle\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ >N\\ CH_2\end{matrix}\right.$.

Kleine, weisse Nadeln, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmp. 177—178°. Durch Kochen mit Salzsäure in die Componenten spaltbar.

$C_{12}H_{12}NBrO_4$. Ber. C 45.86, H 3.82.
Gef. » 45.67, » 4.14.

Das Isoimidin soll gelegentlich noch weiter untersucht werden, besonders hinsichtlich seiner Alkylderivate.

Nitroopiansäure und Phosphoroxychlorid.

Das Bis-Nitro-*m*-Opindolon, $(C_{10}H_8N_2O_5)_2$, wurde in genau der gleichen Weise aus der Nitroopiansäure dargestellt wie die analog benannte Bromverbindung aus der Bromopiansäure (s. oben) und als hellgelbe, bisweilen orangerothe, amorphe Masse erhalten. Da es ebenso schwer löslich ist wie das Bis-Bromopindolon, so konnte es nur wie dieses, durch Auskochen und Auswaschen, gereinigt werden. Es ist ganz ausserordentlich schwer verbrennbar. Erst bei Verwendung von Bleichromat und Kaliumbichromat[2]) für die Kohlenwasserstoffbestimmung konnten ziemlich befriedigende Daten erhalten werden:

$(C_{10}H_8N_2O_5)_2$. Ber. C 50.84, H 3.39, N 11.86.
Gef. » 50.36, » 3.91, » 11.90.

Die vorliegende, bei 325° noch nicht schmelzende Substanz zeigt in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Bis-Bromopindolon, dass ihr unzweifelhaft die analoge Constitutionsformel

$$(CH_3O)_2C_6H(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CO\\ >N-N<\\ CH\end{matrix}\right.\begin{matrix}CO\\ >C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\\ CH\end{matrix}$$

zuzuschreiben ist.

Auch die Nitroverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in gelb übergeht.

[1]) Gabriel, diese Berichte 20, 2235. Vergl. Richter-Anschütz-Schroeter, Organische Chemie, 8. Aufl. S. 247.

[2]) Da das Kaliumbichromat beim Erhitzen Sauerstoff abgiebt, wurden statt der Kupferspiralen Silberspiralen vorgelegt. (Stein, Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 83.)

Aminohemipinisoimidin, $(CH_3O)_2C_6H(NH_2)\begin{matrix}C(OH)\\ \diagup\!\!\diagdown N.\\ CH_2\end{matrix}$

Reducirt man das Bis-Nitroopindolon (3 g) mit Zinn (6 g) und Salzsäure in der für das Bis-Bromopindolon geschilderten Art, so erhält man eine klare, bräunliche Lösung, die verdünnt, durch Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn abfiltrirt und im Vacuum auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft wird. Die ausgeschiedene weisse Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Kleine, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser. Die Ausbeute belief sich nach Verarbeitung der Mutterlaugen nur auf höchstens 1 g. Bei der Reduction grösserer Mengen wird die Ausbeute noch mangelhafter.

Die Analysen bestätigten, dass das zu erwartende, dem Bromhemipinisoimidin analoge Aminohemipinisoimidin als salzsaures Salz vorlag.

$C_{10}H_{12}N_2O_3.HCl$. Ber. C 49.08, H 5.32, N 11.45, Cl 14.48.
Gef. » 49.30, » 5.49, » 11.38, » 14.24.

Die aus diesem Salz durch verdünnte Natronlauge frei gemachte Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Prismen, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 223—224° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 57.69, H 5.77.
Gef. » 58.01, » 6.06.

Die (in der Ueberschrift) angenommene Constitution dieser Base folgt aus ihrer Analogie mit dem beschriebenen Bromisoimidin (vgl. unten). Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der üblichen Weise acetylirt, liefert sie

Diacetylaminohemipin-isoimidin,

$(CH_3O)_2C_6H(NH.C_2H_3O)\begin{matrix}C(O.C_2H_3O)\\ \diagup\!\!\diagdown N\\ CH_2\end{matrix}$.

Kleine, weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Zersetzungspunkt 242°.

$C_{14}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 9.59. Gef. N 9.83.

Während die Stellung der Aminogruppe im Aminohemipinisoimidin bekannt ist, da es sich von der Nitroopiansäure ableitet, deren Constitution von Liebermann[1]) festgestellt worden ist, war die Stellung des Bromatoms im Bromhemipinisoimidin und in allen anderen Derivaten der Bromopiansäure, wie auch in dieser selbst, bisher zweifelhaft. Durch Diazotirung des Aminoisoimidins und

[1]) Diese Berichte 19, 352.

Austausch der Diazogruppe gegen Brom[1]) ist es gelungen, diese Frage zu lösen: Ein Gemisch von 4.14 g Kaliumbromid, 0.76 g Kupfersulfat, 1.3 g Schwefelsäure (d = 1.83), 10 ccm Wasser und 2.5 g Kupferspänen kocht man am aufsteigenden Kühler bis zur annähernden Entfärbung, setzt dann eine concentrirte wässrige Lösung von 3.52 g salzsaurem Aminohemipinisoimidin hinzu, erwärmt auf 65—70° und lässt — unbekümmert um einen in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlag — eine Lösung von 0.9 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser hinzutropfen. Die dabei sich ausscheidende, braune, flockige Masse wird nach dem Erkalten abfiltrirt, auf Thon getrocknet, mit heissem Benzol ausgelaugt und die Benzollösung durch Kochen mit Blutkohle entfärbt. Auf Zusatz von etwas Ligroïn fällt jetzt eine weisse Verbindung aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn als in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen Bromhemipinisoimidin erweist. Die Analysen der so erhaltenen Bromverbindung ergaben:

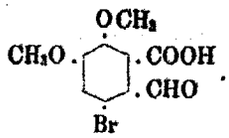
$C_{10}H_{10}NBrO_3$. Ber. C 44.11, H 3.67, N 5.22, Br 27.62.
Gef. » 44.45, » 4.02, » 5.25, » 27.40.

Die Ausbeuten schwankten zwischen 10 und 60 pCt. Die Gründe hierfür konnten bei den kleinen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht ermittelt werden.

Zu aller Sicherheit wurde das in der eben genannten Art dargestellte Bromproduct auch noch acetylirt und die entstandene Acetylverbindung mit der früher erhaltenen verglichen, wobei sich wieder Identität ergab.

$C_{12}H_{12}NBrO_4$. Ber. C 45.86, H 3.82.
Gef. » 45.56, » 4.24.

An diesem Bromopiansäurederivat ist somit bewiesen, dass in der Säure selbst die Substituenten die gleiche Stellung einnehmen wie in der Nitroopiansäure, nämlich



Die vorliegende und die vorhergehende Arbeit sind bereits vor längerer Zeit (vor 3 bezw. 5 Jahren) im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt worden.

[1]) Nach der Methode von Sandmeyer, diese Berichte 17, 2650.

159. A. Ladenburg und W. Herz: Ueber partielle Racemie.

[Eingegangen am 13. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

Im Anschluss an die jüngst veröffentlichten Untersuchungen, diesen Gegenstand betreffend, haben wir noch einige, dort schon angedeutete Versuche ausgeführt.

Unter Anderem sollte der Beweis, dass das *i*-pyroweinsaure Chinin eine racemische Verbindung und nicht ein Gemisch von *d*- und *l*-Salz sei, durch Löslichkeitsbestimmungen geführt werden.

Damals schon wurde die Löslichkeit des Chininsalzes der *i*- und *d*-Säure in Alkohol bestimmt, dagegen konnte die des Salzes der *l*-Säure nicht angegeben werden, da letztere nur in sehr unreinem Zustand vorlag.

Als nun diese *l*-Säure, welche nur etwa $^2/_5$ des ihr zukommenden Drehungsvermögens besass, in Chininsalz verwandelt, und dieses Salz bis zu einer ersten Ausscheidung eingedampft wurde, zeigte es sich, dass die Säure dieses ausgeschiedenen Salzes noch schwächer, als das Ausgangsmaterial nach links drehte, nämlich — 0.24° in 10-procentiger Lösung, sodass sie etwa nur noch 24 pCt. *l*-Säure enthalten konnte. Daraus geht hervor, dass das Chininsalz der *l*-Säure weit löslicher ist, als das der *i*-Säure, und es musste möglich sein, durch Benutzung dieser Thatsache eine Reinigung der *l*-Säure zu erreichen. Es wurden desshalb grössere Mengen der aus den Mutterlaugen des *d*-pyroweinsauren Strychnins gewonnenen unreinen *l*-Säure in Chininsalz verwandelt und dies zur Krystallisation eingedampft, die erste Ausscheidung beseitigt und dann solange stehen gelassen, bis sich keine Krystalle mehr abschieden. Aus der Mutterlauge hinterbleibt beim Eindampfen das Salz als lackartiger Firniss und die daraus abgeschiedene Säure dreht etwa — 0.75° in 10-procentiger Lösung, d. h. sie enthält etwa 74 pCt. *l*-Säure. Dieselbe wurde abermals in Chininsalz verwandelt und die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol bestimmt. Dabei ergab sich, dass 100 Theile Alkohol bei 18° 15 Theile Salz lösen, während für die Löslichkeit des Chininsalzes der

i-Säure 3.2 Theile in 100 Theilen Alkohol
d- » 4.2 » » » » »

früher gefunden worden war.

Daraus geht nun zweifellos hervor, dass das Chininsalz der inactiven Säure kein Gemisch der Salze von *d*- und *l*-Säure, sondern ein einheitliches Salz ist, also nur das Salz der racemischen Säure sein kann. Es ist also selbst eine racemische Verbindung, und zwar findet hier, da in den Componenten die Base jeweils dieselbe ist, die Säuren aber Spiegelbilder sind, das statt, was

man zweckmässig als »partielle Racemie« bezeichnen kann[1]), d. h. es ist eine Verbindung zweier Körper, die nur theilweise Spiegelbilder sind, sodass also durch die Verbindung nur eine theilweise Aufhebung der optischen Activität stattfindet, und der racemische Körper noch optische Activität besitzt.

Aus den Erfahrungen, die ich hier gesammelt habe, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die partielle Racemie eine häufig vorkommende Erscheinung ist, und werde daher bemüht sein, das Thatsachenmaterial in dieser Hinsicht zu vermehren, namentlich hoffe ich, bei Traubensäure-Salzen ähnliche Erscheinungen nachweisen zu können, wie sie oben für die *i*-Pyroweinsäure constatirt sind. Ferner werde ich versuchen, für die Existenz einer Umwandlungstemperatur bei den partiell racemischen Körpern ähnliche Beweise beizubringen, wie sie von van't Hoff für die eigentlichen Racemkörper gegeben wurden.

Ladenburg.

160. Paul Lipinski: Ueber *n*-Octylverbindungen.

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. April.)

Das Octylbenzol wurde von F. B. Ahrens und v. Schweinitz aus Brombenzol und Octylchlorid resp. Octylbromid dargestellt. Als bedeutend rationeller jedoch stellte sich die Herstellung aus Brombenzol und Octyljodid heraus, wegen der einfachen, quantitativ sich vollziehenden Darstellung des letzteren. Dasselbe wurde durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoffgas in *n*-Octylalkohol, der sich in einer Kältemischung befand, gewonnen. Die Halogenisirung wurde durch Erhitzen auf 100° in Druckflaschen zu Ende geführt.

Octylphenyl-methyl-keton, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO.CH_3$.

Octylbenzol und Acetylchlorid wurden mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und das Gemisch, mit Rückflusskühler verbunden, auf dem Wasserbade ca. 10 Stunden auf 60° erwärmt. In kleinen Mengen wurde $^1/_6$-Gewichtstheil (vom Acetylchlorid) Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, die man vorerst im Vacuum destilliren muss. Das gelbbraune Destillat kann man nun, ohne dass es sich zersetzt, bei gewöhnlichem Druck fractioniren, wobei die Hauptmenge um 300° herum übergeht.

[1]) Der Name ist unseres Wissens nach zuerst von E. Fischer gebraucht worden.

$C_8H_{17}.C_6H_4.CO.CH_3$. Ber. C 82.76, H 10.34.
Gef. » 82.69, » 10.52.

Das Octylphenyl-methyl-keton stellt ein hellgelbes Oel von schwach aromatischem Geruch dar.

Aus diesem Keton wird das Oxim, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(:N.OH)CH_3$, in der bekannten Weise dargestellt. Zu der alkoholischen Lösung des Ketons setzt man salzsaures Hydroxylamin und Kali zu, und kocht das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird das Gemisch in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Es scheiden sich gelblich-weisse Flocken aus, die aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 42—43° auskrystallisiren.

$C_8H_{17}.C_6H_4.C:(N.OH)CH_3$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.51.

Octylphenyl-phenyl-keton, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO.C_6H_5$.

Die Darstellungsweise dieses Ketons aus Octylbenzol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist analog der des Octylphenyl-methylketons.

$C_8H_{17}.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Ber. C 85.71, H 8.84.
Gef. » 85.55, » 8.99.

Das Keton ist ein gelbbraunes Oel, welches im Vacuum bei 85 mm Druck zwischen 104—110° überging.

Die Herstellung des Oxims, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(:N.OH)C_6H_5$, aus dem Octylphenyl-phenyl-keton ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da das Keton in Alkohol nur wenig löslich ist, was das Zustandekommen der Reaction sehr erschwert. Daher ist die Ausbeute auch eine schlechte. Das Oxim krystallisirt in weissen Blättchen, die zwischen 106—107° schmelzen.

Octylphenylazo-α-naphtol, $C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$.

Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 wirkt auf Octylbenzol unter Bildung von *o*-Nitrooctylbenzol ein, das sich durch Zinn und Salzsäure reduciren lässt. Die Ausbeute ist aber eine sehr schlechte; denn beim Eindampfen der entzinnten Lösung des zu erwartenden salzsauren *o*-Amidooctylbenzols trat starke Braunfärbung auf, trotzdem Wasserstoff eingeleitet wurde. Dass aber dennoch eine Reduction stattgefunden hatte, zeigte die Bildungsfähigkeit von Farbstoffen.

Setzt man zu dem stark mit Wasser verdünnten Reductionsproduct Natriumnitrit hinzu und lässt darauf in Kalilauge gelöstes α-Naphtol einwirken, so erhält man einen schönen rothen Farbstoff, der aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt.

$C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Ber. N 7.78. Gef. N 7.69.

Auf gleiche Weise lässt sich der β-Naphtolfarbstoff herstellen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen und in Alkohol sich mit carmoisinrother Farbe lösen.

$C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Ber. N 7.78. Gef. N 8.13.

p-Methyloctylbenzol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\C_8H_{17}\end{matrix}$.

Dargestellt wurde dasselbe nach der Vorschrift von Fittig; angewendet wurden 17 g *p*-Bromtoluol, 24 g Octyljodid, 7 g Natrium und das doppelte bis dreifache Volumen trocknen Aethers. Bereits nach kurzer Zeit trat die Reaction ein. Nach Beendigung derselben wurde, da die Ausbeute dadurch besser wird, gelinde erwärmt. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und das Reactionsproduct fractionirt. Das erhaltene Oel war farblos, hatte einen Siedepunkt von 281—283° und erstarrte bei guter Kühlung. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 11—12°.

$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\C_8H_{17}\end{matrix}$. Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 88.15, » 11.93.

Oxydation.

Zur Feststellung der Constitution des Methyloctylbenzols wurden 2 g desselben mit 28 g Kaliumpermanganat in 3-procentiger Lösung der Oxydation unterworfen und zwar zuerst auf dem Wasserbade, als aber die Oxydation nur sehr langsam eintrat, über freier Flamme. Aus dem gelblich gefärbten, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Filtrate wurde durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure die Säure gefällt, welche abfiltrirt, ausgewaschen, in Sodalösung gelöst und daraus durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Es wurde ein weisses Pulver erhalten, welches nicht schmolz, was auf die Terephtalsäure deutete.

$C_6H_4(COOH)_2$. Ber. C 51.81, H 3.61.
Gef. » 51.73, » 3.89.

p-Octyltoluolsulfosäure, $C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3H).CH_3$.

p-Methyloctylbenzol wurde durch Schütteln in rauchender Schwefelsäure gelöst und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Durch Behandeln mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz der Säure hergestellt und daraus nach Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit erhalten, die im Vacuum in kleinen, weissen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen krystallisirte. Zur Charakterisirung der Säure werden folgende Salze dargestellt.

Octyltoluolsulfosaures Baryum, $[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Ba + H_2O$. Das Salz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der

Säure mit reinem kohlensaurem Baryum erhalten und krystallisirte in kleinen, mikroskopischen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösten.

$[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Ba + H_2O$. Ber. Ba 19.00, H_2O 2.36.
Gef. » 18.61, » 2.73.

Octyltoluolsulfosaures Blei, $[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Pb + 4H_2O$. Dieses Salz wurde aus dem Baryumsalz durch kohlensaures Blei dargestellt. Dasselbe krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Blättchen.

$[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Pb + 4H_2O$. Ber. Pb 24.41, H_2O 8.54.
Gef. » 24.66, » 8.77.

Octyltoluolsulfosaures Kupfer, $[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3)_2Cu + 2^1/_2 H_2O$. Das Salz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer gewonnen. Es zeigt keine Krystallisation.

$[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Cu + 2^1/_2 H_2O$. Ber. Cu 9.48, H_2O 6.67.
Gef. » 9.37, » 6.84.

Mononitro-*p*-octyltoluol, $C_8H_{17}.C_6H_3(NO_2).CH_3$.

Zu rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 wurde Octyltoluol vorsichtig zugesetzt, das Ganze gut geschüttelt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, das sich milchig trübte. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden, schwamm auf der Oberfläche ein Oel, das in kaltem Wasser fest wurde, während am Boden des Gefässes ein dickes, gelbes Oel sich abgesetzt hatte.

Analysirt wurde zuerst das auf der Oberfläche schwimmende Oel, das einen Schmp. von 19—20° zeigte. In Aether aufgenommen, löste es sich sehr leicht darin. Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers, blieb ein gelbes Oel zurück, das sich nicht destilliren liess.

$C_8H_{17}.C_6H_3(NO_2).CH_3$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.73.

Dinitro-*p*-octyltoluol, $C_8H_{17}.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$.

Das oben erwähnte, am Boden des Gefässes befindliche, dicke, gelbe Oel wurde, genau wie beschrieben, behandelt. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung und nach Abdunsten des Aethers erhielt ich ein schön rothbraunes, dickflüssiges, nicht destillirbares Oel.

$C_8H_{17}.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. Ber. C 61.22, H 7.45, N 9.52.
Gef. » 61.13, » 7.74, » 9.65.

Octyltolyl-methyl-keton, $C_8H_{17}.C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO.CH_3\end{matrix}$.

Unter denselben Bedingungen wie beim Octylbenzol geht die Bildung dieses Ketons vor sich. Nur muss man solange erwärmen,

bis auch wirklich keine Salzsäure mehr entweicht. Die entstandene dunkelrothbraune Flüssigkeit muss zuerst im Vacuum destillirt werden, ehe man die Fractionirung bei gewöhnlichem Druck vornehmen kann. Es geht dabei das Keton als schwach gelbe Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nicht genau festgestellt werden konnte, weil nicht genügend Material vorhanden war.

$C_8H_{17}.C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_3\end{matrix}$. Ber. C 82.93, H 10.57.
Gef. » 82.65, » 10.89.

161. Edgar Wedekind: Ueber den Abbau des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen *N*-Phenyltetrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. April.)

Der bereits früher[1]) in Aussicht genommene Abbau des stabilen Diphenyltetrazols zu einem Phenyltetrazol, das entweder ein neues, der stabilen Reihe angehöriges Derivat oder aber mit dem Bladin-schen labilen Körper identisch sein konnte, gelingt durch Elimination des mit Kohlenstoff verbundenen Benzolkerns.

Unter den für die Labilisirung[2]) des letzteren geeigneten Substituenten wurde zunächst die Hydroxylgruppe gewählt, da sie — wenigstens in die Ausgangsmaterialien — direct einführbar ist.

Das Abbauproblem sollte demnach auf Grund folgenden Schemas gelöst werden.

$$\text{I. } OH.C_6H_4.C<\begin{matrix}N.N.Ph\\N:N\end{matrix} \longrightarrow \text{II. } HC<\begin{matrix}N.N.Ph\\N:N\end{matrix}.$$

Das hierzu erforderliche Oxydiphenyltetrazol (I) sollte nach der Guanazyl-Methode[3]) aus einem

$$\text{I-Oxyguanazylbenzol, } OH.C_6H_4.C<\begin{matrix}N.NH.C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\\N:N.Ph\end{matrix},$$

gewonnen werden, das seinerseits durch Kuppelung mit Diazoniumchlorid aus Oxybenzalamidoguanidin,

$$OH.C_6H_4.C(H):N.NH.C<\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix},$$

erhältlich schien.

---

[1]) E. Wedekind, diese Berichte 29, 1848 und 31, 473.

[2]) Einen der Oxydation zugänglichen Zustand bewirken SO_3H, OH und NH_2 (diese Berichte 31, 474).

[3]) Diese Berichte 30, 450.

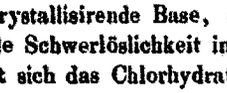
Die in dieser Richtung angestellten Versuche waren aber ergebnisslos, da der zuletzt genannte Körper und das aus ihm durch Verkettung mit Diazoniumchlorid gewonnene Product nicht die erwartete Zusammensetzung zeigten. Trotzdem es später gelang, das *o*-Oxybenzalamidoguanidin in Gestalt seines Acetats[1]) zu isoliren und mit Diazoniumsalzen in Reaction zu bringen, so zeigten doch diese Körper beim Weiterverarbeiten, namentlich bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure[2]), so anormale Erscheinungen, dass zur Erreichung des angedeuteten Zweckes auf den Substituenten NH_2 zurückgegriffen werden musste.

Dieser ist nun indirect mit Hülfe des kürzlich eingehend beschriebenen *p*-I-Nitrodiphenyltetrazols[3]) leicht einführbar; letzteres geht durch saure Reductionsmittel in *p*-I-Aminodiphenyltetrazol,

$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup N.N.C_6H_5\\ \diagdown N:N\end{matrix},$$

über, eine schön krystallisirende Base, deren Salze sich sämmtlich durch eine auffallende Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen.

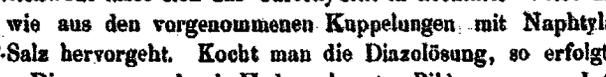
Gleichwohl lässt sich das Chlorhydrat in normaler Weise diazotiren, wie aus den vorgenommenen Kuppelungen mit Naphtylamin und *R*-Salz hervorgeht. Kocht man die Diazolösung, so erfolgt Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl unter Bildung von *p*-I-Oxydiphenyltetrazol,



$$OH.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup N.N.C_6H_5\\ \diagdown N:N\end{matrix},$$

eine Substanz, die sich wie ein complicirtes Phenol verhält.

Trotz der Schwerlöslichkeit des Nitrats der Aminobase lässt sich dasselbe in warmer salpetersaurer Suspension durch Permanganat oxydiren, ohne dass Zerstörung des offenbar sehr stabilen Ringskelettes einträte; unter Verlust des amidirten Benzolkerns, der bis zur Carboxylgruppe verbrannt wird:



$$NH_2.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup N.N.C_6H_5\\ \diagdown N:N\end{matrix} \longrightarrow COOH.C\begin{matrix}\diagup N.N.C_6H_5\\ \diagdown N:N\end{matrix},$$

bildet sich eine Phenyltetrazolcarbonsäure, die in allen ihren Eigenschaften mit der Bladin'schen[4]) Säure — erhalten durch Verseifung des Phenylcyantetrazols — identisch befunden wurde. Durch Er-

---

[1]) Inzwischen wurde auch die freie Base gewonnen und auf Oxyguanazylbenzol weiter verarbeitet, das in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden soll.

[2]) Es bildet sich hierbei eine sehr explosible Substanz, deren Zusammensetzung sich nicht ermitteln liess.

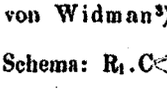
[3]) E. Wedekind, diese Berichte 31, 473 ff.

[4]) Bladin, diese Berichte 18, 2908.

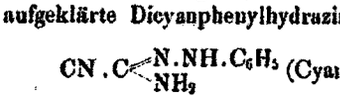
hitzen über ihren Schmelzpunkt ging sie, den Angaben dieses Forschers entsprechend, unter Kohlensäureabspaltung:

in das ebenfalls von Bladin beschriebene *N*-Phenyltetrazol über, welches ein nicht destillirbares, in der Hitze zur Zersetzung neigendes Oel darstellt.

Aus dem geschilderten Abbau ergiebt sich, dass die früher gehegte Erwartung, dass dem stabilen Diphenyltetrazol ein ebenfalls stabiles Phenyltetrazol entspricht, und dass somit zwei isomere Reihen von Tetrazolderivaten existiren, nicht zutreffend ist, denn auch aus dem sehr beständigen Diphenyltetrazol entsteht der labile Bladin'sche Körper. Für die Constitution des letzteren ist insofern ein neuer Beweis erbracht, als aus seiner Bildungsweise erhellt, dass die Tetrazolderivate nicht der ursprünglichen Bladin'schen Auffassung[1]):

sondern den von Andreocci[2]) auf Grund seiner Formel des Dicyanphenylhydrazins und den von Widman[3]) gelieferten Beweismitteln entsprechen, nämlich dem Schema:  .

Auch das von Bamberger[4]) und de Gruyter seiner Constitution nach aufgeklärte Dicyanphenylhydrazin,



lässt nur Tetrazolabkömmlinge der zuletzt genannten Art zu.

Es erübrigt jetzt nur noch, den Zusammenhang der Lossen'schen Benzenyltetrazotsäure vom Schmp. 212—213° (*C*-Phenyltetrazol) mit den bisher beschriebenen Derivaten des Tetrazols zu erweisen, eine Aufgabe, die bereits im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen ist.

Im Folgenden seien die zum Abbau des Diphenyltetrazols führenden Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. S. Michelsohn anstellte, kurz beschrieben:

---

[1]) Bladin, Ueber Triazol und Tetrazolverbindungen, Upsala 1893.

[2]) Regia Universita degli Studi di Roma. Richerchi eseguiti nell' Anno Scolastico 1890—91, § 469.

[3]) Diese Berichte 26, 2617. [4]) Diese Berichte 26, 2385.

o-Oxybenzalamidoguanidinacetat,

$$OH.C_6H_4.C(H):N.NH.C\begin{cases}NH\\NH_2(CH_3.CO_2H)\end{cases}$$

11.2 g Amidoguanidinnitrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst, sodass gerade in der Kälte nichts ausfällt. Hierzu giebt man unter beständigem Schütteln 10 g Salicylaldehyd; sobald eine deutliche Emulsion eingetreten ist, ausserdem noch soviel concentrirte Kalilauge, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Wenn die entstandene Lösung nicht mehr nach Salicylaldehyd riecht, wird mit concentrirter Essigsäure angesäuert und unter Kühlung an den Gefässwandungen gekratzt. Das langsam ausfallende, krystallinische Pulver wird nach dem Trocknen in warmem Benzol suspendirt und durch allmähliche Zugabe von heissem Alkohol in Lösung gebracht. Nach 24 Stunden haben sich glänzende, in der Regel farblose Krystalle gebildet, die nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 191—192° zeigten. Ein unreiner Antheil kann durch Fällen der Mutterlauge mit Ligroïn erhalten werden. Rohausbeute 80—90 pCt., Reinausbeute 65—75 pCt. der berechneten.

$C_{10}H_{14}N_4O_3$. Ber. C 50.4, H 5.8, N 23.5.
Gef. » 50.9, » 5.9, » 23.8.

Die Substanz verhält sich wie ein Salz, löst sich leicht in warmem Wasser und Alkohol, ist hingegen schwerlöslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Ligroïn. Beim Uebersättigen mit Kalilauge und Einleiten von Kohlensäure entsteht ein weisser Niederschlag, der jedenfalls die freie Base darstellt.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. Mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt tritt Geruch von Essigester auf. Trotz der salzartigen Eigenschaften reagirt der Körper mit Diazoniumchloriden; werden 8 g in concentrirter wässriger Lösung mit einer aus der berechneten Menge Anilin bereiteten Diazolösung zusammengebracht, so bildet sich sofort ein rother, gallertartiger Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 176—177° schmilzt. Die ausgeführten Analysen ergaben einen geringeren Stickstoffgehalt, als sich für Oxyguanazylbenzol berechnet.

Behandelt man das so gewonnene Product in der früher[1]) für Guanazylverbindungen angegebenen Weise mit concentrirter Salpetersäure bei einer Temperatur von 85°, so tritt starke Entwickelung von nitrosen Dämpfen ein: der ätherische Extract der mit Wasser versetzten Flüssigkeit hinterlässt rothe Krystalle.

Versetzt man aber die auf dem Wasserbade concentrirte Lösung mit Kalilauge, so fallen beim Abkühlen schöne goldgelbe Krystalle heraus, die, aus wenig heissem Wasser gereinigt, in zolllangen, gelb-

[1]) Diese Berichte 30, 450.

braunen Spiessen anschiessen. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da die geringsten Mengen im Schmelzröhrchen beim Erhitzen mit lautem Knall explodiren. Dies complicirte, nicht analysirbare Nitroderivat wird durch Schlag nicht zur Explosion gebracht.

p-I-Aminodiphenyltetrazol, $NH_2 . C_6H_4 . C\begin{matrix} N . N . C_6H_5 \\ N : N \end{matrix}$.

3 g fein zerriebenes Nitrodiphenyltetrazol werden in kleinen Portionen in eine Auflösung von 6.5 g Zinnchlorür in 8 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Man lässt etwa 48 Stunden stehen, giebt nach Bedarf noch etwas Zinnchlorür und Salzsäure hinzu und erwärmt das langsam sich hell färbende Gemenge noch einige Stunden. Man verdünnt darauf etwas mit Wasser, giebt Alkali im Ueberschuss hinzu, und schüttelt mehrere Male mit Chloroform aus. Der Extract wird über Natriumsulfat getrocknet und verdampft; der Rückstand wird in siedendem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$C_{13}N_5H_{11}$. Ber. N 29.53. Gef. N 29.42.

Farblose Prismen aus Aether oder aus verdünntem Aceton vom Schmp. 156°. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt. der theoretischen.

Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol und warmem Aether, schwerlöslich in Ligroïn und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Salze des Aminodiphenyltetrazols.

Das salzsaure Salz wird durch Erwärmen der Base mit überschüssiger concentrirter Salzsäure dargestellt: nach dem Erkalten bilden sich schöne, farblose, lange Nadeln, die in Wasser so gut wie unlöslich sind.

Das Nitrat, durch Behandeln der Base mit der berechneten Menge Salpetersäure hergestellt, bildet kleine, farblose Krystalle, die wenig löslich sind in Wasser.

Das Acetat krystallisirt aus der Lösung der Base in Eisessig in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Das Sulfat, durch Lösen der Base in concentrirter Schwefelsäure gewonnen, kann aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Schwach grau gefärbte Prismen vom Schmp. 224—225°.

$C_{13}N_5H_{13}SO_4$. Ber. N 20.89. Gef. N 21.03.

Zur Darstellung der Diazoverbindung wird das Sulfat oder Chlorhydrat in einer verdünnten Mineralsäure suspendirt und in der Kälte mit Natriumnitrit bis zur Jodstärkereaction behandelt: mit salzsaurem β-Naphtylamin gekuppelt, entsteht ein orangerother Azokörper, mit β-Naphtylamindisulfosäure eine intensiv roth gefärbte Lösung.

p-I-Oxydiphenyltetrazol, $OH.C_6H_4.C\begin{matrix}N.N.C_6H_5\\N:N\end{matrix}$.

1.1 g Aminodiphenyltetrazol wird mit 1.4 g concentrirter Salzsäure und der 3—4-fachen Menge Wasser übergossen und bei 0° mit 1 g Natriumnitritlösung (1 : 2) diazotirt, bis eine Probe mit Natriumacetat keine Fällung mehr giebt. Vom Ungelösten — im Wesentlichen Chlorhydrat der angewandten Base — wird abfiltrirt und das Filtrat so lange gekocht, bis der bald entstehende gelbliche Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Derselbe wird nach gründlichem Auswaschen aus sehr viel siedendem Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt 190—191° umkrystallisirt.

$C_{13}N_4H_{10}O$. Ber. N 23.10. Gef. N 22.96.

Glänzende, farblose Nadeln aus Aether, die sich in Alkalien und in warmem Ammoniak leicht lösen und mit Säuren wieder ausfallen. Löslich in Benzol, Alkohol, warmem Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwerlöslich in kaltem Wasser, in concentrirter Salpetersäure und in Ligroïn. In einer wässrigen Lösung des Natriumoxydiphenyltetrazols entsteht mit Bromwasser ein gelblich-weisser Niederschlag, der sich auf Zugabe von Alkali nicht mehr löst.

Kocht man das Diazoniumchlorid der Aminobase in alkoholischer Lösung, so scheint Diphenyltetrazol gebildet zu werden, es konnte dies jedoch wegen Mangel an Substanz nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Phenyltetrazolcarbonsäure, $HOOC.C\begin{matrix}N.N.C_6H_5\\N:N\end{matrix}$.

2.6 g Aminodiphenyltetrazol werden mit 3—4 g concentrirter Salpetersäure, die vorher mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt sind, bis zur möglichst vollständigen Lösung gekocht, indem man noch allmählich die 5—6-fache Wassermenge der ursprünglichen verdünnten Säure hinzugiebt. Man giesst hierauf schnell in ein geräumiges Gefäss, wobei kein erheblicher Niederschlag sich bilden darf, und versetzt noch warm portionenweise mit einer Lösung von 12 g Permanganat in 200 ccm Wasser, wobei zweckmässig mit einer Turbine gerührt wird.

Ist bis zum nächsten Morgen die rothe Farbe stehen geblieben, so wird mit Alkohol entfärbt, einmal aufgekocht und der gebildete Braunstein durch Decantiren 10—15 Mal mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des letzten Filtrats mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen concentrirt und abermals mit Permanganat geprüft; tritt keine Entfärbung ein, so wird Alkohol zugegeben und wieder wie oben verfahren. Entfärbt sich das Oxydationsmittel, so bleibt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss desselben wiederum 12 Stunden

stehen. Im Filtrat vom Braunstein wird der Ueberschuss der Säure mit Ammoniak neutralisirt, aber nur so weit, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Hierauf wird mit einer Lösung von Silbernitrat die gebildete Phenyltetrazolcarbonsäure als Silbersalz in weissen Flocken gefällt.

Das Silbersalz wird ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zersetzt und wiederholt mit wenig salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht: die concentrirten Auszüge lassen beim Erkalten farblose Krystalle der freien Säure ausfallen, die aus wenig Wasser bis zum constanten Schmelzpunkt 137—138° umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. der berechneten.

$C_8H_6N_4O_2$. Ber. C 50.5, H 3.2, N 29.47.
Gef. » 50.2, » 3.4, » 29.57.

Die Substanz wird zur Analyse im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei ein Molekül Krystallwasser entweicht. Auch die sonstigen Eigenschaften der Säure, ihre Beständigkeit gegen concentrirte Salzsäure, die gegen 150° beginnende Gasentwickelung, die Löslichkeit in Alkohol, die Schwerlöslichkeit in Aether, die Schmelzbarkeit in siedendem Wasser entsprechen den Angaben Bladin's[1]), von welchem auch der Methyl- und Aethyl-Ester, das Kaliumsalz, das Kupfersalz und das explosible Silbersalz dargestellt sind.

Das freie

Phenyltetrazol, $H.C\begin{cases} N.N.C_6H_5 \\ N:N \end{cases}$,

entsteht durch Erhitzen der Carbonsäure im Oelbade auf 150—170°. Nach Beendigung der Kohlensäureentwickelung wird das gebildete Oel mittels Aether von etwa unzersetzter Säure getrennt. Das Phenyltetrazol ist in Wasser schwerlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen an Nitrobenzol erinnernden, aromatischen Geruch; bei Versuchen, es zu destilliren, tritt Verpuffung ein unter Entwickelung von eigenthümlich riechenden Dämpfen.

Basische Eigenschaften sind, wie schon Bladin hervorhob, ebenso wenig zu beobachten, wie saure.

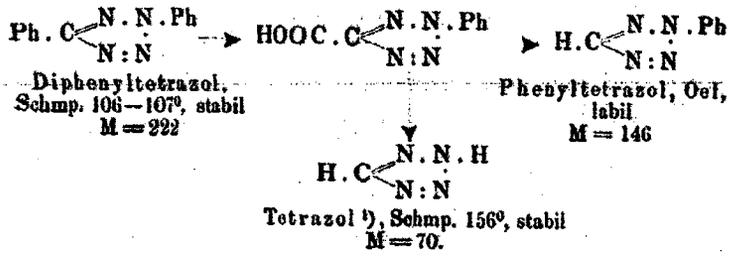
[1]) Diese Berichte 18, 2908.

162. Edgar Wedekind: Ueber Schmelzpunktsregelmässigkeiten stickstoffhaltiger Fünfringe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. April.)

Die in der vorstehenden Arbeit mitgetheilten Resultate geben keine Erklärung für die Stabilitäts- und Schmelzpunkts-Differenzen der di- und mono-phenylirten Tetrazole, sowie ihrer Muttersubstanz, da, alle einer Reihe angehörig, in letztere durch successiven Abbau überführbar sind:



Aus den beigefügten Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Daten erhellt, dass zwischen diesen ebensowenig eine Beziehung besteht, wie zwischen den Stabilitätsverhältnissen, denn die Substanz mit dem niedrigsten Molekulargewicht (70) besitzt den höchsten, diejenige mit dem höchsten Molekulargewicht (222) einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die Ursache dieser Erscheinungen die verschiedene Molekulargrösse der angeführten Verbindungen sei, wodurch die Schmelzpunkte eine gewisse Regelmässigkeit erhalten würden:

3-faches Molekulargewicht:	Schmp. 156°.	Tetrazol,
2 »	»	» 106—107°.	Diphenyltetrazol,
1 »	»	» —	Phenyltetrazol.

Die zur Entscheidung dieser Frage vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben aber, dass auch dem Diphenyltetrazol und dem Tetrazol die einfachen Molekulargrössen zukommen; für die Muttersubstanz wurde dies noch im Besonderen an einem hochschmelzenden Derivat, an der Thiele'schen Amidotetrazotsäure,

Schmp. 203°, festgestellt:

[1] Von Bladin durch Oxydation der Aminophenyltetrazolcarbonsäure ausgeführt. Bladin, über Triazol und Tetrazolverbindungen. Upsala 1893.

Molekulargewichtsbestimmung des Tetrazols[1]**, nach der Gefriermethode.**

Lösungsmittel: Phenol (Constante 70) 13.8 g

Substanz in g	Gefund. Depression	Gefunden: M	Berechnet: M
0.102	0.81°	64	Im Mittel 70.3	70
0.2545	1.84°	70		
0.4305	2.83°	77		

Molekulargewichtsbestimmung des Amidotetrazols[2] **nach der Gefriermethode.**

Lösungsmittel: Eisessig (Constante 39) 17.7 g

Substanz in g	Gefund. Depression	Gefunden: M	Berechnet: M
0.0725	0.205°	78	Im Mittel 90	85
0.1755	0.582°	93		
0.435	0.975°	98		

Die Molekulargewichtsbestimmung des **Diphenyltetrazols** — ebenso wie die vorstehenden von Hrn. S. **Michelsohn** ausgeführt — ergab wahrscheinlich wegen allzu starker Verdünnung keine so gut stimmenden Zahlen (z. B. angewandte Substanz 0.1945 g, gefundene Depression in Phenol als Lösungsmittel: 0.58, gefundenes Molekelgewicht: 173, ber. M = 222), beweist aber für den angedeuteten Zweck genügend, dass auch diesem Körper die einfache Molekelgrösse zukommt.

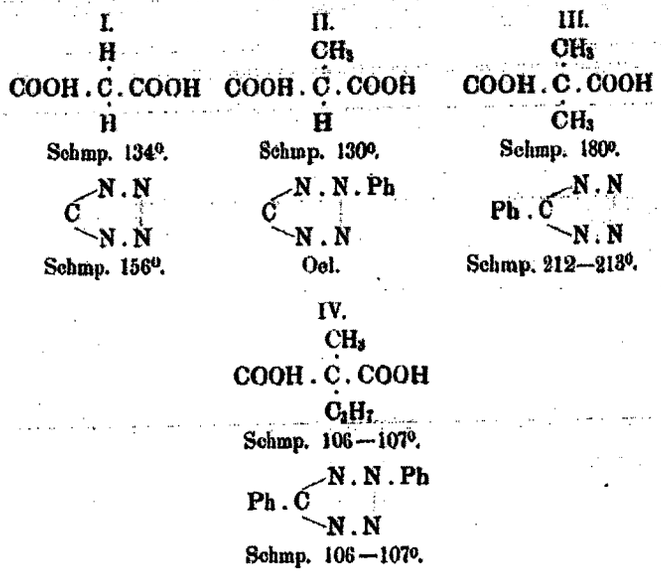
Für die gekennzeichneten Anomalien lassen sich demnach nur noch Erklärungen heranziehen, die auf einem **Vergleich** mit ähnlich gebauten Körpern beruhen, und die ich versucht habe, nach drei Gesichtspunkten zu ordnen; zunächst lässt sich die von A. **Franchimont**[3] kürzlich discutirte Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Bau der Moleküle auf die stickstoffhaltigen Ringe übertragen. Danach erhöht Symmetrie den Schmelzpunkt, während Dissymmetrie deprimirend wirkt. Vergleicht man in den folgenden Schematen:

---

[1]) Nach der **Thiele**'schen Methode aus *i*-Diazotetrazolnatrium dargestellt, Ann. d. Chem. 287, 243.

[2]) Ann. d. Chem. 240, 54.

[3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. 16, 142; vergl. auch die Abhandlung von B. v. **Schneider**: »Das mechanische Gleichgewicht der Atome organischer Verbindungen als Function ihrer Schmelzpunkte betrachtet.« (Chemiker-Zeitung 1898, S. 69, No. 9.)



die Symmetrieverhältnisse der Malonsäure und ihrer Substitute mit denjenigen des Tetrazols und seiner Phenylderivate, so ist insofern Uebereinstimmung zu finden, als die symmetrischen Körper (I und III) verhältnissmässig hoch schmelzen, im Gegensatz zu den asymmetrischen (II und IV). Stört man in I oder IV das Gleichgewicht durch Zufuhr von Phenyl, so sinkt der Schmelzpunkt in allerdings auffallend grossen Differenzen.

Besonders räthselhaft ist der enorme Unterschied zwischen den beiden Isomeren *C*- und *N*-Phenyltetrazol (II und III), sodass es berechtigt erscheint, zu seiner Deutung eine weitere vergleichende Beobachtung zu verwerthen, die im directen Zusammenhang mit der Theorie der »Dissymmetrie« zu stehen scheint. Am Stickstoff phenylirte Derivate fünfgliedriger Stickstoff-Ringe schmelzen nämlich durchgehend viel niedriger, als die am Kohlenstoff substituirten, bezw. als die Muttersubstanzen, wie beispielsweise aus folgenden Daten erhellt:

Pyrazol	Schmp.	70°	Glyoxalin	Schmp.	90°
N-Phenylpyrazol	»	11°	*N*-Phenylglyoxalin	»	13°
C-(3)-Phenylpyrazol	»	78°	*N*-Phenylpyrrol	»	62°
C-(4)-Phenylpyrazol	»	228°	*C*-Phenylpyrrol	»	129°

Triazol Schmp. 121°
N-Phenyltriazol » 47°.

C-N-(1.3)-Diphenylpyrazol Schmp.	56°	Triphenylglyoxalin Schmp.	275°
C-N-(1.5)-Diphenylpyrazol »	54°	Tetraphenylpyrrol »	211°
1.3.5-Triphenylpyrazol »	137°.		

C-N-Diphenyltriazol Schmp. 91°
C-C-Diphenyltriazol » 188°.

Die in zweiter Linie angeführten Zahlen zeigen, dass weitere Substitution durch Phenyl nur dann den Schmelzpunkt erhöht, wenn beide Radicale mit Kohlenstoff[1]) verbunden sind. Die Schmelzpunkte gemischter Derivate liegen zwischen denjenigen der *C*- und *N*-Abkömmlinge, sodass hier thatsächlich das *N*-Phenyl deprimirend auf das gleichzeitig vorhandene *C*-Phenyl wirkt. Analog liegen die Verhältnisse bei den Tetrazolen: der Schmelzpunkt des *C*-Phenyltetrazols wird durch Zufuhr eines *N*-Benzolrestes um die Hälfte herabgedrückt (*C-N*-Diphenyltetrazol, Schmp. 106—107°), während nach Entfernung des stabilisirenden *C*-Phenyls aus letzterem eine abermalige, ebenso grosse Depression angenommen werden kann (*N*-Phenyltetrazol, Oel).

Den aromatischen Radicalen ähnlich verhalten sich Alkylgruppen; die oft gemachten Beobachtungen, dass »Methyl« die Schmelzpunkte bezw. Siedepunkte bald erhöht, bald herabdrückt, lehren, dass es auch in diesen Fällen nicht gleichgültig ist, ob Verkettung mit Stickstoff oder mit Kohlenstoff vorliegt:

Pyrrol Sdp.	131°	Glyoxalin Schmp.	89°
N-Methylpyrrol »	113°	*N*-Methylglyoxalin »	—5°
C- » (*α*) »	148°	*C*- » »	137°
C- » (*β*) »	143°		

Triazol Schmp. 121°
C-Methyltriazol » 94°
Tetrazol » 156°
N-Methyltetrazol[2]) » 145°.

Was endlich den auffallend hohen Schmelzpunkt der Muttersubstanz im Vergleich zu ihrem Molekulargewichte (70) betrifft, so erscheint er als die Folge des successiven Ersatzes von Kohlenstoff durch Stickstoff im System des Pyrrols, denn durch Zufuhr von Stickstoff an Stelle von Kohlenstoff findet eine fast regelmässige Steigerung der Siede- bezw. Schmelz-Punkte statt:

Pyrrol (1 N) flüssig, Pyrazol / Glyoxalin (2 N) Schmp. 70° / » 89°

Triazol (3 N) Schmp. 121°. Tetrazol (4 N) Schmp. 156°.

Eine schwer zu deutende Ausnahme in dieser Scala bildet nur das Osotriazol (Schmp. 22°) trotz seines sehr symmetrischen Baues.

---

[1]) oder wenn gleichzeitig mehrere Benzolreste eingeführt werden.

[2]) E. Wedekind, Inaugural-Dissertation, München 1895, S. 45. Aus Tetrazolsilber und Jodmethyl, aber noch nicht näher untersucht.

Im Uebrigen waltet aber die erörterte Regelmässigkeit auch in den sechsgliederigen Ringsystemen vor.

Die angeführten, vergleichenden Beobachtungen — Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Dissymmetrie bezw. durch Substitution am Stickstoff, Steigerung desselben durch successive Vertretung von Kohlenstoff-Ringatomen durch Stickstoff — lassen die scheinbaren Anomalien plausibel erscheinen, geben aber noch keine genügende Erklärung für die auffallende Labilität des *N*-Phenyltetrazols[1]).

---

163. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hyperborate und Hypertitanate.

(Eingeg. am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der vorliegenden Notiz wollen wir unsere Mittheilung[2]) über die Salze der Ueberborsäure und Uebertitansäure ergänzen. Das Natriumsalz der Ueberborsäure, $NaBO_3 + 4H_2O$, haben wir schon beschrieben. Ausser dem Natriumsalz haben wir noch folgende Salze erhalten.

Das Ammoniumsalz, $NH_4BO_3 + {}^1/_2H_2O$, wurde folgendermaassen hergestellt. Die Borsäure wurde in 2.5-proc. wässriger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gelöst, zu dieser Lösung Ammoniak hinzugefügt und das Ammoniumsalz mit Alkohol gefällt. Dies Salz stellt weisse, lamellenartige, isotrope Krystalle dar; in trocknem Zustande ist es sehr beständig, sogar über Schwefelsäure verliert es sein Ammoniak nicht. Gleich dem Natriumsalz entwickelt das Ammoniumsalz bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd, von concentrirter Schwefelsäure hingegen Ozon, bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor.

In wässriger Lösung dissociirt das Ammoniumsalz und fängt an nach Ammoniak zu riechen; ausserdem zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger Lösung, wobei Sauerstoff entwickelt wird; die letzte Reaction geschieht rascher bei + 45°; gleichzeitig entsteht Ammoniumnitrit.

Das frischgefällte Salz enthält, wie die folgende Analyse zeigt, 3 Moleküle Krystallwasser.

$NH_4BO_3 + 3H_2O$. Ber. H_2O_2 25.95, NH_4 13.74.
Gef. » 26.00, » 13.91.

---

[1]) Das diesem Körper so nahe stehende *N*-Phenyltriazol schmilzt bei 47° und siedet bei 266°.

[2]) Diese Berichte 31, 678.

Nichtsdestoweniger verliert dieses Salz sehr rasch einen Theil seines Krystallwassers, und nach 24-stündigem Verweilen über Schwefelsäure erhält man ein Salz mit einem halben Moleküle Krystallwasser, welches sich sodann lange Zeit hält.

$NH_4BO_3 + {}^1/_2H_2O$. Ber. H_2O_2 39.5, NH_4 20.93.
Gef. » 39.1, » 20.75.

Gleich dem Natriumsalze, löst sich das Ammoniumsalz ziemlich schwer in Wasser; so lösen sich bei 17.5° in 100 Theilen Wasser 1.55 g Salz (auf wasserfreies Salz berechnet.)

Das Baryumsalz der Ueberborsäure, $Ba(BO_3)_2 + 7H_2O$, wurde bei doppelter Umsetzung der bis 0° abgekühlten gesättigten Lösung des Natriumsalzes der Ueberborsäure und der abgekühlten Lösung von $BaCl_2$ erhalten. Dieses schwer lösliche Salz setzt sich im Wasser in Gestalt weisser Flocken ab.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich dieses Salz langsam unter Sauerstoffentwickelung. Bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure wird Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.

$Ba(BO_3)_2 + 7H_2O$. Ber. H_2O_2 17.85, Ba 35.9 .
Gef. » 18.03, » 35.55.

Das Calciumsalz der Ueberborsäure entsteht bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes der Ueberborsäure mit Calciumchlorid. Dieses Salz ist ebenfalls schwer in Wasser löslich, zersetzt sich jedoch in Wasser viel rascher, als das Baryumsalz, weshalb wir es auch nicht analysiren konnten.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Nickel und Kupfervitriol auf das Natriumsalz der Ueberborsäure setzen sich die unlöslichen Nickel- und Kupfer-Salze ab, welche sich aber sogleich unter Sauerstoffentwickelung zersetzen.

Bei der Einwirkung von Cobaltchlorür auf das Natriumsalz entsteht unter Sauerstoffentwickelung Cobalthyperoxyd, $CoO_2 . CoO$. Auf die Mangansalze wirkt das Natriumsalz, indem sich Mangansuperoxyd bildet und Sauerstoff sich entwickelt.

Die wiederholten Versuche, Verbindungen von Ueberborsäure mit Metallhyperoxyden herzustellen, blieben ohne Erfolg.

Die Uebertitansäure bildet mit den Metallhyperoxyden nicht nur basische Salze des Typus $(R_2O_2)_2TiO_3$, sondern auch neutrale Salze, $R_2O_2 . TiO_3$.

Neutrales Hypertitanat-Natriumhyperoxyd, $Na_2O_2 . TiO_3 + 3H_2O$, wird entweder bei der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Natronlauge (auf 1 TiO_3 — 2 NaOH berechnet) auf die Uebertitansäure und durch Versetzen der erhaltenen Lösung mit Alkohol, oder durch Zersetzen des basischen Salzes mit Wasser bis zur vollständigen Ausscheidung des Sauerstoffes erhalten. Im ersten,

wie im zweiten Falle setzt sich bei dem Zufügen von Alkohol eine dichte ölige Flüssigkeit ab, welche beim Verweilen über Schwefelsäure in ein gelbes Pulver von nicht deutlich krystallinischer Structur übergeht.

Dieses Salz entwickelt bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffhyperoxyd, was auf das Vorhandensein von Natriumhyperoxyd hinweist, da die Uebertitansäure, wie bekannt, bei der Einwirkung von Schwefelsäure kein Wasserstoffhyperoxyd bildet. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.

$Na_2O_2 . TiO_3 + 3 H_2O$.

Ber. H_2O_2 29.8, (0—14.03), Na_2O 27.2, TiO_2 35.09.
Gef. » 30.1, (0—14.1), » 27.7, » 34.6.

Die angegebene Menge Wasserstoffhyperoxyd entspricht nicht der wirklichen Menge (welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure sich bildet), da TiO_3 kein Wasserstoffsuperoxyd entwickelt; wir bezeichnen damit die Menge von Superoxydsauerstoff, welcher in dem Moleküle vorhanden ist.

Hypertitanat-Ammoniumhyperoxyd, $(NH_4)_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$, haben wir auf folgende Weise bekommen. Die Uebertitansäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd übergossen und zu dieser Mischung ein Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt. Das entstandene Salz wurde aus der Lösung durch Alkohol gefällt. Bei dem Zusatz von Alkohol entsteht zuerst eine gelbe Emulsion; nach 24 Stunden bilden sich dünne gelbe Prismen, welche, abfiltrirt, sich weich anfühlen und einen Seidenglanz haben.

Dieses Salz ist in trocknem Zustande ziemlich beständig und entwickelt kein Ammoniak. In wässriger Lösung dissociirt es und fängt an nach Ammoniak zu riechen. Ausserdem zersetzt sich das Salz in wässriger Lösung, wobei Sauerstoff entwickelt wird. Beim Erwärmen auf freiem Feuer giebt dieses Salz schwache Explosionen. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich reichlich Wasserstoffhyperoxyd, was auf die Anwesenheit von Ammoniumhyperoxyd hinweist, da TiO_3 kein Wasserstoffsuperoxyd liefert. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor.

$(NH_4)_2O_2 . TiO_3 . H_2O_2$. Ber. H_2O_2 51.5, (0—24.23), NH_4 18.18.
Gef. » 50.6, (0—23.81), » 17.8.

Wie aus der angegebenen Analyse zu ersehen ist, stellt das Ammoniumsalz eine Verbindung des Ammoniumhyperoxydes mit der Uebertitansäure und Wasserstoffhyperoxyd dar. Jetzt, wo das Ammoniumhyperoxyd von uns in reinem Zustande erhalten ist und seine Eigenschaften untersucht sind, erscheint die Form, die wir dem Ammoniumsalze zuschreiben, ausser jeglichem Zweifel. Demnach beweist, neben der Ueberuransäure, welche eine Verbindung mit dem Ammoniumhyperoxyde bildet, auch das Ammoniumsalz der Uebertitan-

säure, dass das Ammoniumhyperoxyd alle Eigenschaften anderer Metallhyperoxyde besitzt und sich mit Uebersäuren verbinden kann, wobei salzartige Substanzen entstehen.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd, $BaO_2 . TiO_3 + 5 H_2O$, wird durch doppelte Umsetzung des $Na_2O_2 . TiO_3$ und Baryumchlorids erhalten. Es setzt sich in Gestalt eines in Wasser schwer löslichen, voluminösen, gelben Niederschlages ab, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure sich in ein gelbes Pulver verwandelt. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoffsuperoxyd, was auf die Anwesenheit von Baryumhyperoxyd hindeutet. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor. Die Analyse des lufttrocknen Salzes (Bestimmung des Baryums) hat ergeben, dass das Salz 5 Moleküle Krystallwasser enthält.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Nickel auf das Natriumsalz der Uebertitansäure erhält man einen hellgrünen Niederschlag des Nickelsalzes. Bei der Einwirkung von Cobaltchlorür und Manganchlorür auf das Natriumsalz erhält man eine entsprechende Menge Cobalthyperoxyd, $CoO_2 . CoO$, und Mangansuperoxyd, wobei Sauerstoffentwickelt wird.

Odessa. Universität.

---

164. C. Paal: Zur Kenntniss der Glutinpeptonsalze.

[Mittheilg. aus dem pharmaceut.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. April.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Mittheilung »über die Peptonsalze des Glutins«[1]) habe ich Bildungsweise und Eigenschaften dieser durch ihre leichte Löslichkeit in absolutem Methyl- und Aethyl-Alkohol gekennzeichneten Verbindungen beschrieben.

Je nach der Dauer der Einwirkung von überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf Glutin (Leim, Gelatine) entstehen Peptonsalze von mehr oder minder hohem Gehalt an gebundener Salzsäure. Die nach der Gefrier- und Siede-Methode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass das Molekulargewicht der Peptonsalze mit steigendem Säuregehalte abnimmt. Auch durch ihr Verhalten gegen Ammonsulfat unterscheiden sich die säurearmen Peptonsalze von denjenigen mit hohem Säuregehalte. Erstere werden durch dieses Salz aus ihren wässrigen Lösungen gefällt, letztere nicht. Jene sind daher als Vorstufen der eigentlichen Peptone, als Propeptonsalze anzusehen, während die durch Ammonsulfat nicht mehr fällbaren

---

[1]) Diese Berichte 25, 1202.

Producte zur Klasse der eigentlichen Peptone, im Sinne der Definition W. Kühne's, zu zählen sind.

In der erwähnten Abhandlung wurden auch Versuche mitgetheilt, die den Zweck hatten, die salzsauren Glutinpeptone auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Die angewandten Methoden der fractionirten Fällung, der Ueberführung in Sublimat-Doppelsalze und der Dialyse führten sämmtlich zum Resultate, dass die untersuchten Präparate Gemenge von unter sich sehr ähnlichen, nur durch ihren Gehalt an Salzsäure unterscheidbaren Peptonsalzen seien.

Nachstehend wird über einige weitere Versuche, Glutinpeptonsalze und freie Peptone durch Dialyse zu zerlegen, und über ihr Verhalten gegen Phosphorwolframsäure, sowie gegen Salzsäure unter Ausschluss von Wasser berichtet.

Glutinpeptonchlorhydrate.

Zu den Versuchen gelangten drei salzsaure Glutinpeptone, von verschiedenen Darstellungen herrührend, zur Anwendung.

In der eingangs erwähnten Abhandlung (loc. cit. p. 1204) ist die Bereitungsweise der Peptonsalze beschrieben worden. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der einmal mit Aether gefällten Salze im luftverdünnten Raume bei 100° wurden die Präparate wasserfrei erhalten. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus den nachfolgenden analytischen Daten.

Glutinpeptonchlorhydrat I.

	Asche	HCl	C	H
Gef.:	0.51	10.38	45.95	7.13 pCt.
	0.57	10.56	45.85	6.88 »

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Zusammensetzung des freien Peptons abzüglich Asche und Salzsäure:

C	H
51.31	7.64 pCt.
51.31	7.39 »

Peptonchlorhydrat II.

	Asche	HCl	C	H
Gef.:	0.38	13.14	43.28	6.57 pCt.

Freies Pepton:

C	H
49.82	7.14 pCt.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in wässriger Lösung ergab nachfolgendes Resultat, wobei zu bemerken ist, dass die direct gefundenen Zahlen dem halben Molekulargewicht der Peptonsalze entsprechen. Es geht dies mit Sicherheit aus den in der ersten Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen

(loc. cit. p. 1232) hervor, wonach die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in absolutem Aethylalkohol doppelt so hohe Zahlen für die Peptonsalze lieferten, als nach der Gefriermethode in Wasser. Dass die nach der Siedemethode in Alkohol ermittelten Zahlen dem wirklichen Molekulargewicht der Salze entsprechen, wurde durch die weitere Beobachtung bestätigt, wonach die aus den Salzen dargestellten freien Peptone nach der kryoskopischen Methode in Wasser Werthe ergeben gleich den für die Salze in alkoholischer Lösung gefundenen minus HCl.

Peptonsalz II n. d. Gefriermethode in Wasser	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	½ Mol.-Gew.:	Mol.-Gew.:
	21 g	0.319 g	0.19°	151	302
	21 »	0.796 »	0.44°	168	336

Peptonchlorhydrat III[1]).

Gef.:	Asche	HCl	C	H
	0.18	12.12	43.38	6.98 pCt.
			43.54	6.43 »

Aus obigen Zahlen für das freie Pepton ber.:

C	H
49.36	7.56 pCt.
49.52	6.93 »

Peptonsalz III[1]) n. d. Gefriermethode in Wasser	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	½ Mol.-Gew.:	Mol.-Gew.:
	23.7 g	0.4450 g	0.23°	155	310
	23.7 »	0.9014 »	0.42°	172	344

Aus dem Peptonsalz II wurde nach der schon beschriebenen Methode (loc. cit. p. 1230) mit Silbersulfat das freie Pepton II erhalten.

30 g Peptonsalz lieferten 24 g Pepton.

Die Ausbeute war daher fast quantitativ.

Pepton II.

Gef.:	Asche	C	H	N[2])
	0.49	49.94	7.09	17.46 pCt.
	—	49.71	7.18	—

Wie ersichtlich befinden sich die aus der Analyse des freien Peptons abgeleiteten Procent-Zahlen für C und H in genauer Ueber-

[1]) Die drei Peptonsalze sind nicht identisch mit den in der ersten Abhandlung angeführten Präparaten Nr. I, II und III.

[2]) Sämmtliche in dieser Mittheilung angeführten Procent-Zahlen für HCl, C, H und N beziehen sich auf aschefreie Substanz.

einstimmung mit den aus der Analyse des Chlorhydrates II für das freie Pepton berechneten Werthen (s. o.).

	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
Freies Pepton II u. d. Gefriermethode in Wasser	21.8 g	0.361 g	0.12°	262
	21.8 »	0.905 »	0.27°	292

Die für das Molekulargewicht des freien Peptons ermittelten Zahlen stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit denen des Peptonsalzes, wenn man zu ersterem noch das Molekulargewicht der Salzsäure addirt:

Freies Pepton + HCl:	Peptonsalz II:
(262 + 36) = 298	302.
(292 + 36) = 328	336.

Diffusionsversuche.

I. 20 g des Peptonsalzes No. I (s. o.) wurden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und während 3 Tagen gegen 1 L destillirtes Wasser dialysirt, das täglich erneuert wurde. Der Inhalt des Dialysators (J) und die vereinigten Aussenwässer (A) wurden gesondert in Platinschalen eingeengt und die Rückstände J und A durch Erhitzen ihrer methyl- bezw. äthyl-alkoholischen Lösungen in vacuo zur Trockne gebracht.

Die Ausbeute an J betrug 7 g. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Gef.:	Asche	HCl	C	H
	0.08,	6.03,	47.91,	6.58 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das freie Pepton: 51.02 pCt. C, 6.84 pCt. H.

Das Peptonsalz J war kaum mehr löslich in Aethylalkohol, wurde aber von absolutem Methylalkohol schon in der Kälte leicht und vollständig gelöst.

Von dem diffundirten Peptonsalz A wurden etwas über 12 g erhalten. Es war vollkommen löslich in absolutem Aethylalkohol und besass folgende Zusammensetzung:

Gef.:	Asche	HCl	C	H
	0.89,	13.44,	42.27,	6.69 pCt.

Freies Pepton Ber.: 48.86 pCt. C, 7.31 pCt H.

Von diesem Salz wurden 11 g in wenig Wasser gelöst, nochmals der Dialyse unterworfen, und zwar wurden die innerhalb je 24 Stunden diffundirenden Salze an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gesondert aus ihren Lösungen zur Trockne gebracht und untersucht.

Das in feste Form gebrachte erste Diffusat stellte eine äusserst hygroskopische, poröse, gelbe, spröde, in Alkohol zerfliessliche Masse dar, die 1.21 pCt. Asche und 16.06 pCt. HCl enthielt.

Das in den nächstfolgenden 24 Stunden in das Aussenwasser übergegangene Diffusat unterschied sich von dem vorstehend erwähnten durch seine Schwerlöslichkeit in Aethylalkohol und seine geringere Hygroskopicität. Den veränderten Eigenschaften entsprach auch der geringere Gehalt an gebundener Salzsäure = 9.38 pCt.

II. Dass sich die durch Diffusion getrennten Bestandtheile der Peptonchlorhydrate und der freien Peptone nicht nur durch den verschiedenen Säuregehalt, sondern auch durch ihr Molekulargewicht erheblich unterscheiden, erhellt aus folgenden Versuchen: 8 g salzsaures Glutinpepton II. (s. o.) wurden in wässriger Lösung der Diffusion gegen destillirtes Wasser unterworfen. Das Aussenwasser wurde einmal erneuert und die vereinigten Diffusate eingedampft. Das diffundirte Peptonsalz A ebenso wie das im Dialysator verbliebene Salz J wurden in bekannter Weise in feste Form übergeführt. Ausbeute an J = 1.5 g, an A = 4.5 g.

Analyse von J Gef. Procente: Asche 0.18, HCl 5.78, C 46.92, H 6.98.
» » A » » » 0.49, » 14.28, » 41.56, » 6.35.

Präparat J erwies sich wieder fast unlöslich in Aethylalkohol, wurde aber von absolutem Methylalkohol leicht und vollständig aufgenommen.

A wurde in Form weisser, hygroskopischer Lamellen erhalten, die in beiden Alkoholen zerfliesslich waren.

Aus den analytischen Daten der Präparate J und A berechnen sich für die Zusammensetzung der freien Peptone, abzüglich Asche und Salzsäure, folgende Zahlen:

Pepton J: 49.82 pCt. C, 7.24 pCt. H.
» A: 48.58 » » 6.96 » »

Die Bestimmung des Molekulargewichts der beiden durch Dialyse getrennten Peptonchlorhydrate J und A geschah in wässriger Lösung nach der Gefriermethode:

	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	½ Mol.-Gew.:	Mol.-Gew.:
J	22.7 g	0.329 g	0.11°	250	500
		0.887 »	0.27°	274	548
A	23.2 »	0.39 »	0.24°	133	266
		0.917 »	0.51°	148	296

Zum Vergleich wurde auch das Verhalten des aus dem Salz II mittels Silbersulfat dargestellten freien Peptons II (s. o.) bei der Dialyse geprüft.

In Anwendung kamen 8 g des Peptons in der vierfachen Menge Wasser gelöst. Das Aussenwasser wurde nach 24 Stunden erneuert und die vereinigten Diffusate von 3 Tagen, wie auch der Inhalt des Dialysators auf dem Wasserbade eingeengt. Die concentrirten

Lösungen von J (Inhalt) und A (Aussenwasser), durch Eintropfen in das zehnfache Volum absoluten Alkohols gefällt, lieferten die beiden Peptonfractionen in Gestalt weisser, käsiger Flocken, die mit absolutem Alkohol gewaschen und für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet wurden.

J Gef. Procente: Asche 0.64, C 49.38, 49.43, H 7.12, 6.98.
A » » » 0.68, » 47.42, 47.29, » 6.98, 7.14.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der kryoskopischen Methode in wässriger Lösung ausgeführt:

	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.
J	19.6 g	0.3744 g	0.11°	330
	—	0.858 »	0.24°	346
A	18.8 »	0.321 »	0.15°	216
	—	0.836 »	0.42°	201

Wie ersichtlich, kann also auch das freie Pepton durch Diffusion in Fractionen zerlegt werden, deren Molekulargewichte annähernd im Verhältniss von 2 : 3 stehen.

Verhalten der Glutinpeptonsalze gegen Phosphorwolframsäure.

Schon in der ersten Mittheilung wurde über Versuche berichtet, aus den Peptonchlorhydraten mittels Phosphorwolframsäure die freien Peptone zu isoliren (loc. cit. pag. 1229). Diese Versuche ergaben hinsichtlich der Ausbeuten, wie schon erwähnt, kein sehr befriedigendes Resultat und führten mich zu der ebenfalls schon beschriebenen, quantitative Ausbeuten liefernden Methode der Isolirung der freien Peptone aus ihren Chlorhydraten mit Silbersulfat.

Um auch die in den Glutinpeptonsalzen enthaltenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Substanzen kennen zu lernen, wurden zwei orientirende Versuche in folgender Weise durchgeführt:

I. Versuch. 30 g Glutinpeptonchlorhydrat, Präp. Nr. III, wurden in dem fünffachen Gewicht Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine concentrirte, wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure[1]) solange zugegeben, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Fällung wurde abfiltrirt und durch Waschen mit sehr verdünnter Schwefelsäure möglichst von der Mutterlauge befreit. Aus

[1]) Die zu den Versuchen verwendete käufliche Phosphorwolframsäure wurde von geringen basischen Beimengungen durch Lösen in wenig abs. Alkohol und Zusatz von ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure getrennt. Die basischen Bestandtheile werden dadurch als in Alkohol unlösliche Sulfate gefällt.

den vereinigten, auf 50—60° erwärmten Filtraten entfernt man die darin enthaltene Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure durch Zusatz reiner, concentrirter, wässriger Barytlösung bis zur deutlich alkalischen Reaction. Aus der vom Barytniederschlag durch Filtration getrennten Flüssigkeit wurde der in Lösung gegangene Baryt mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt und das Filtrat zur Beseitigung der aus dem angewandten Peptonchlorhydrat stammenden Salzsäure mit Silbersulfat in der Wärme digerirt, bis in einer Probe der Lösung Silber nachweisbar ist. Nach Ausfällung des in Lösung gegangenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und Verjagen des letzteren wurde die im Filtrate vorhandene Schwefelsäure mit Barythydrat in der Wärme genau ausgefällt, bis weder Baryum noch Schwefelsäure nachzuweisen waren. In der Lösung ist jetzt nur mehr der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Antheil des Peptonsalzes in Form der freien Basen enthalten. Proben der eingeengten Lösung zeigten deutliche Biuretreaction und wurden durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt.

Die bis zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit wird durch Alkohol nur theilweise gefällt; erst auf Zusatz von Aether wurde die Base vollständig in Form zäher, schwach gelblich gefärbter Klümpchen abgeschieden, die im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Substanz erwies sich stark aschehaltig und zwar bestand der Glührückstand fast ausschliesslich aus Kalk, der aus dem angewandten Barythydrat stammte [1]).

Gef. Procente: Asche 6.26, N 15.71 (auf aschefreie Substanz ber.).

Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag, welcher aus dem Peptonchlorhydrat III, wie vorstehend angegeben, erhalten worden war, wurde durch Zerlegen mit Barythydrat das freie Pepton in bekannter Weise isolirt. Durch Fällung mit Alkohol wurde es als schneeweisses, zerreibliches, etwas hygroskopisches Pulver erhalten und für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet.

Ber. Procente: Asche 0.17, C 49.33, H 7.30.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser nach der Gefriermethode:

Gew. des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
22.5 g	0.31 g	0.10°	262.
	0.674 »	0.20°	285.

Die Werthe der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche aus der Analyse des Salzes III für das freie Pepton berechnet wurden

[1]) Die reinsten käuflichen Präparate enthielten noch geringe Mengen Kalk, von dem sie auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nicht ganz befreit werden konnten.

und mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung dieses Salzes (s. o.).

II. Versuch. 30 g Glutinpeptonchlorhydrat II wurden in sehr verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure gefällt und aus dem Filtrat der nicht fällbare Antheil nach der im 1. Versuch beschriebenen Methode von Phosphorwolframsäure, Schwefelsäure und Salzsäure mit Barythydrat und Silbersulfat befreit. Die stark eingeengte Lösung wurde in das mehrfache Volum abs. Alkohols eingetragen und so eine weisse, flockige Fällung (2.7 g) erhalten. Die Substanz enthielt 3.29 pCt. Asche, fast ausschliesslich aus Kalk bestehend. Es wurde versucht, die Verbindung durch Dialyse gegen destillirtes Wasser von ihren anorganischen Beimengungen zu befreien, was aber nicht gelang, denn die Analyse der im Dialysator verbliebenen Substanz ergab folgendes Resultat:

Gef. Procente: Asche 3.97, C 43.88, H 7.06.

Beim Dialysiren war also die Substanz aschereicher geworden, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass das in der Substanz vorhandene Calcium an einen Theil des durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Peptons als Calciumsalz gebunden ist. Durch die Dialyse ist nur ein Theil des freien Peptons entfernt worden, wodurch die Anreicherung des Präparates an Asche ihre Erklärung findet. Die so erhaltene Substanz zeigte schwache Biuretreaction und wurde weder von Ammonsulfat noch von Phosphorwolframsäure gefällt. Die alkoholische Mutterlauge von der ersten Fällung der vorstehend genannten, noch nicht dialysirten Substanz lieferte ein weiteres Product, das sich durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von ersterem unterscheidet. Durch Aether wird es aus alkoholischer Lösung als gummiartige, hygroskopische, schwach gelbliche Masse gefällt, die in vacuo bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Substanz erwies sich als nahezu aschefrei.

Gef. Procente: C 43.04, H 7.01, N 11.03.

Auch dieser Körper wird von Ammonsulfat und Phosphorwolframsäure nicht gefällt und zeigt schwache Biuretreaction.

Wahrscheinlich ist die Fällbarkeit durch Alkohol, welche der zuerst erhaltenen Fraction zukommt, durch ihren Kalkgehalt bedingt. Leider reichte die Menge des vorhandenen Materials nicht aus, um zu prüfen, ob etwa die kalkhaltige Verbindung nach erfolgter Elimination des Kalks mit der berechneten Menge Oxalsäure sich als alkohollöslich erweist.

Jedenfalls darf aus diesen Versuchen, die ich nur als vorläufige betrachte, geschlossen werden, dass bei gemässigter Einwirkung von Salzsäure auf Glutin (Gelatine) die Hauptmenge desselben peptonisirt wird, während ein geringerer Theil davon in Hydrolysirungsproducte übergeht, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung zwischen

den eigentlichen Peptonen und den letzten Spaltungsproducten der Gelatine, den einfachen Amidosäuren stehen.

Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag, welcher die im Peptonsalz II enthaltenen Peptone gebunden enthält, wurden diese durch Behandlung mit überschüssigem Barythydrat in Lösung gebracht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, von einer nachträglich ausgefallenen, geringen Menge Baryumcarbonat abfiltrirt und die Lösung in das mehrfache Volum Alkohol eingegossen. Man erhält so das Glutinpeptonbaryum als schneeweissen, flockigen, etwas hygroskopischen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein leichtes, in jedem Verhältniss in Wasser lösliches Pulver darstellt.

Gef. Procente: Ba 9.25.

Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Ferrosulfat wurde eine wässrige Lösung von Ferropepton erhalten:

$$\text{Pept.-Ba} + FeSO_4 = BaSO_4 + \text{Pept.-Fe}.$$

Die Lösung verhält sich ebenso wie das schon beschriebene Ferrosalz des Albuminpeptons[1]). Wie dieses ist es nur bei Luftabschluss beständig und verwandelt sich beim Stehen an der Luft, noch rascher beim Erwärmen, unter Aufnahme von Sauerstoff in freies Glutinpepton, das gelöst bleibt, und Eisenhydroxyd, welches sich quantitativ abscheidet. In der Kälte ist die Fällung des Eisenhydroxyds erst in einigen Tagen beendet.

Verhalten des Glutinpeptonchlorhydrats in absolut alkoholischer Lösung gegen gasförmige Salzsäure.

In der ersten Mittheilung (loc. cit pag. 1205—1206) wurde gezeigt, dass der Gehalt an gebundener Salzsäure in den Glutinpeptonsalzen mit der Dauer der Einwirkung und der Concentration der wässrigen Salzsäure steigt. So wurden Peptonchlorhydrate dargestellt, welche zwischen 11—18 pCt. Salzsäure enthielten. Bei sehr langer Einwirkung (8-tägiges Kochen) tritt nach Versuchen von Guttenberg[2]) vollständige Spaltung der Glutinpeptonmoleküle ein, sodass schliesslich mit jedem ursprünglich im Gelatinemolekül vorhandenen *N*-Atom ein Molekül Salzsäure in Verbindung tritt.

Ich habe nun auch das Verhalten eines Glutinpeptonsalzes gegen Salzsäure in absolut alkoholischer Lösung unter Ausschluss von Wasser geprüft.

10 g des in vacuo bei 100° getrockneten salzsauren Glutinpeptons (Präp. III) wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und in die in

---

[1]) Diese Berichte 27, 1840.

[2]) Münchener medic. Wochenschr. 1896, pag. 147.

einem mit aufrecht stehenden Kühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Kolben befindliche Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade trockne, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde die Substanz durch Abdampfen und Erhitzen im luftverdünnten Raum auf 100° unter wiederholtem Zusatz von absolutem Alkohol, behufs Verdrängung der letzten Reste von mechanisch anhaftender Salzsäure, zur Trockne gebracht. Dies so erhaltene Salz besass das Aussehen des Ausgangsproducts.

Gef. Procente: Asche 0.2, HCl 12.86, C 44.88, 44.18, H 7.22, 7.02.

Freies Pepton aus vorstehenden Daten berechnet:

C 50.88, 50.54, H 7.88, 7.65 pCt.

Zum Vergleich sei hier nochmals die Zusammensetzung des Ausgangsproducts (Präp. III) angeführt:

Gef. Procente: Asche 0.18, HCl 12.12, C 43.88, 43.54, H 6.98, 6.43.

Auf freies Pepton berechnet:

C 49.36, 49.52, H 7.56, 6.93 pCt.

Es hat somit bei Behandlung des Salzes mit gasförmiger Salzsäure nur eine geringfügige Vermehrung des Gehalts an gebundener Säure stattgefunden, jedenfalls bedingt durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen Wasser, welche zum Theil von aussen in die hygroskopische, alkoholische Lösung hineingelangt sein könnten, die aber auch zum anderen Theil bei der durch die alkoholische Salzsäure noch weiter stattgefundenen Esterificirung entstanden sein werden.

Schon in der ersten Mittheilung (loc. cit. pag. 1208) habe ich nachgewiesen, dass die nach dem dort beschriebenen Verfahren dargestellten alkohollöslichen Glutinpeptonchlorhydrate (und ebenso die salzsauren Albuminpeptone[1]) mehr oder minder vollständig esterificirt sind. Der bei der Verseifung dieser Peptonester abgespaltene Aethyl- resp. Methyl-Alkohol wurde in einigen Fällen quantitativ bestimmt. Der mehr oder minder hohe Grad der Esterificirung giebt sich aber auch durch die Elementaranalyse zu erkennen, da die salzsauren Peptonester einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt besitzen, als die durch längeres Kochen mit Wasser verseiften Peptonsalze (loc. cit.). Berechnet man z. B. aus den für ein beliebiges esterificirtes Peptonsalz erhaltenen analytischen Daten die Zusammensetzung des freien Peptons bezw. Peptonesters, so findet man häufig Zahlen, die höher sind als der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff des Ausgangsmaterials, der Gelatine. Das ist auch der Fall bei dem vorstehend erwähnten Salz III nach erfolgter Behandlung mit Salzsäure (s. o.) in alkoholischer Lösung. Es hat also hierbei eine Esterificirung stattgefunden, wie ein Vergleich der Procentzahlen

[1]) Diese Berichte 27, 1836.

an Kohlenstoff und Wasserstoff für die freien Peptone vor und nach der Einwirkung der Salzsäure deutlich zeigt. Nothwendigerweise musste dabei Wasser frei werden, das, wie schon erwähnt, die Ursache der sehr geringen Erhöhung des Säuregehalts sein konnte.

Obiger Versuch zeigt, wie zu erwarten war, dass bei Ausschluss von Wasser eine nennenswerthe Einwirkung von Salzsäure auf das Peptonsalz nicht stattfindet und eine weiterfortschreitende Peptonisation demnach nur bei Gegenwart von Wasser möglich ist. Dieses Ergebniss spricht somit von Neuem für die heutzutage wohl kaum mehr bestrittene Ansicht, dass das Wesen der Peptonisation in einer Spaltung der hochmolekularen Proteïnstoffe unter gleichzeitiger chemischer Bindung der Elemente des Wassers besteht.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, der mich bei dieser schon vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchung auf das Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

---

165. F. Kehrmann und Alexander Wetter: Ueber Aposafranine und Azonium-Verbindungen aus Tolusafranin.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass es leicht ist, beide Aminogruppen des Phenosafranins durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu den Salzen des Phenylphenazoniums[1]) zu gelangen, lag der Versuch nahe, das Tolusafranin des Handels in analoger Weise abzubauen. Die sich ergebenden Resultate konnten möglicherweise Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Zusammensetzung und Constitution mancher Handelsmarken des Safranins liefern.

Wir haben diesbezügliche Versuche angestellt und möchten heute über einige Resultate berichten, die uns die Untersuchung eines schön krystallisirten Tolusafranins ergeben hat, welches wir der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. Rud. Geigy, Chef der Firma Geigy & Co. in Basel, verdanken.

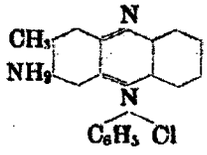
Das scheinbar einheitliche, derbe metallisch-grün glänzende Krystalle bildende Chlorhydrat dieses Tolusafranins lieferte zunächst durch Eliminirung einer Aminogruppe ein Gemisch von zwei Aposafraninen, welche in Form der Chlorhydrate getrennt werden konnten. Die Analyse bewies, dass hier ein Mono- und ein Di-Methylaposafranin vorlagen.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2316.

Durch Entfernung der zweiten Aminogruppe konnten beide Homologe leicht in die entsprechenden amidfreien Azoniumsalze verwandelt werden, die sich, wie das nicht anders zu erwarten war, als von einander verschieden zeigten. In der Mutterlauge der beiden Aposafranine, deren Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten nicht mit sich brachte, befand sich wenigstens noch ein drittes, jedoch äusserst leicht lösliches Aposafranin, welches jedoch in keiner Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Dasselbe war durch seine sehr blaustichige Nuance auffallend. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das benutzte Tolusafranin trotz einheitlichen Aussehens ein Gemisch von mindestens zwei, wahrscheinlich drei Homologen bezw. Isomeren ist.

Die eingehendere Untersuchung des Verhaltens der beiden Aposafranine und Azonium-Verbindungen hat ferner einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Ortes der Methylgruppen geliefert und insbesondere für das Monomethylderivat die folgende Constitutionsformel I sehr wahrscheinlich gemacht,



I.

II.,

während für das Dimethylderivat die Annahme einer symmetrischen Vertheilung beider Methylgruppen, Formel II, mit den Thatsachen gut zu harmoniren scheint.

Die sichere Bestimmung des Ortes der Methylgruppen wird sich wohl kaum auf analytischem Wege ausführen lassen. Wir haben uns daher damit begnügen müssen, die beiden Aposafranine und die daraus erhaltenen Azoniumsalze hinreichend zu charakterisiren, sodass dieselben leicht erkannt und mit anderen, auf dem sicheren Weg der Synthese dargestellten Producten verglichen werden können.

Experimentelles.

Monomethylaposafranin.

Nachdem eine Anzahl Versuche zu dem Zweck angestellt worden war, die Bedingungen für möglichst glatten Reactionsverlauf, sowie zweckmässige Methoden zur Trennung und Reindarstellung der einzelnen Producte festzustellen, sind wir schliesslich bei den beiden folgenden Verfahren stehen geblieben.

I. 60 g des Geigy'schen Tolusafraninchlorids wurden in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, soviel verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, dass ein dicker Krystallbrei entstand, mit

Eis auf 0° abgekühlt und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung diazotirt. Die erhaltene dunkelblaue Diazolösung wurde langsam in ein gleiches Volumen auf 0° abgekühlten Alkohols einfliessen gelassen. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, die dunkel-fuchsinrothe Lösung mit 5 ccm englischer Schwefelsäure versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. So wurde eine reichliche Krystallisation von Aposafraninsulfat erhalten, welches ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Mono- und Dimethyl-Derivat darstellt. In der tiefrothen Mutterlauge befindet sich die Hauptmenge des Di-Derivates mit wenig Mono-Derivat und noch mindestens einem dritten Aposafranin, dessen Isolirung nicht gelang.

Zur Reindarstellung des Monomethylderivates aus dem rohen Sulfat eignet sich am besten dessen Ueberführung in das Chlorid, welches in verdünnter Salzsäure sehr viel schwerlöslicher ist, als das dimethylirte Chlorid. Man löste das krystallisirte Sulfat in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers und versetzte heiss mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure. Das nach dem Erkalten in langen dunkelbraunen Nadeln ausgeschiedene Chlorid wurde von der dunkelrothen, den grössten Theil des Dimethylderivates enthaltenden Mutterlauge abgesaugt, noch mehrmals in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die fortschreitende Reinigung erkannte man daran, dass die letzten salzsauren Mutterlaugen nur mehr schwach roth gefärbt erschienen, und dass sich das lange, hellchokoladenfarbige Nadeln bildende Chlorid in Wasser mit sehr gelbstichig-rother, fast blutrother Farbe löste. Sobald sich diese Eigenschaften durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht mehr änderten, konnte man annehmen, dass ein einheitliches Product vorlag. Die beschriebene Methode eignete sich besonders zur Reindarstellung des Monomethylderivates, während die folgende gute Dienste zur Isolirung des Dimethylderivates leistete.

II. 100 g Tolusafraninchlorid von Geigy wurden so oft aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis eine einheitlich aussehende, aus ziemlich derben grünglänzenden Nadeln bestehende Krystallisation erhalten wurde. Die ersten Krystallisationen enthielten neben diesen Krystallen noch haarfeine, hellrothe Nädelchen, welche bei mehrfach wiederholtem Umkrystallisiren aus neuen Mengen Alkohol schliesslich vollständig in den Mutterlaugen blieben.

Letztere lieferten, vereinigt und in der beschriebenen Weise in Aposafranin verwandelt, das schwerlösliche Chlorid des Monomethyl-Derivates, während die einheitlich aussehenden, grünglänzenden Nadeln bei der gleichen Behandlung ein ziemlich leicht lösliches, fuchsinrothes Aposafraninchlorid ergaben, welches ein Gemisch von viel Dimethyl-Derivat mit sehr wenig Monomethyl-Derivat repräsentirte. Die absolute Reindarstellung des Dimethyl-Derivates gelang jedoch

nur durch vollkommenes Entamidiren dieses leichtlöslichen Chlorids, wobei aus demselben ein schwerlösliches, durch Krystallisation aus Eisessig leicht zu reinigendes Azonium-Eisenchlorid-Doppelsalz erhalten wird. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wird dieses in das nunmehr vollkommen einheitliche, leichtlösliche, fuchsinrothe Dimethylaposafraninchlorid zurückverwandelt. Dasselbe ist weiter unten beschrieben.

Das Chlorid des Monomethylaposafranins bildet in ganz reinem Zustande hellbraune zolllange Nadeln, welche in reinem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht mit blutrother Farbe, in englischer Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe löslich sind. Die letztere Färbung geht durch Verdünnen mit Wasser über smaragdgrün in blutroth über. Die alkoholische Lösung zeigt starke hellrothe Fluorescenz. Die gesättigte, kalte, wässrige Lösung wird durch einige Tropfen verdünnte Salzsäure fast vollkommen gefällt. Ammoniak und Alkalien fällen die Base vollständig in hellrothen Flocken, welche rasch in glänzende, hellbraune Nädelchen übergehen, während Carbonate in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag erzeugen, Der Körper zeigt mit dem Rosindulinchlorid die denkbar grösste Aehnlichkeit, nicht nur in physikalischer Beziehung, sondern, wie wir sehen werden, auch im chemischen Verhalten. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

$C_{19}H_{16}N_3Cl$. Ber. C 70.91, H 4.97, N 13.03, Cl 11.04.
Gef. » 70.93, 70.58, 70.77, » 5.44, 5.07, 5.25, » 12.14, » 10.70.

Das Nitrat fällt auf Zusatz von wenig Salpetersäure selbst aus sehr verdünnter Lösung des Chlorids in mikroskopischen Nädelchen, welche in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich sind.

Das Platin-Doppelsalz ist in Wasser so gut wie unlöslich, bildet feine, rothbraune Blättchen und entspricht der Formel:

$(C_{19}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.89.
Gef. » 19.83, 19.90.

Das Acetyl-Derivat bildet sich durch Erwärmen des mit ½ Molekül Natriumacetat vermischten Chlorids auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe verschwunden und die Masse gelbbraun geworden ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, salzt das gelbrothe Filtrat mit Kochsalz aus und krystallisirt den abgesaugten und mit ganz verdünnter Salzsäure etwas gewaschenen Niederschlag aus Alkohol um. Das so erhaltene Chlorid des Acetylmethylaposafranins bildet gelbbraune lange Nadeln, welche in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe, in englischer Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe leichtlöslich sind. Interessant ist das Verhalten dieses Chlorids gegenüber alkoholischem Ammoniak, weil dasselbe vom Verhalten des niederen Homologen, des Aposafranins, total abweicht.

Während nämlich Acetylaposafraninchlorid, wie früher[1]) bereits mitgetheilt, durch Ammoniak unter Ersatz des in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befindlichen Wasserstoffs durch die Amidogruppe in Acetylphenosafraninchlorid übergeht, wird dieses Homologe durch das gleiche Reagenz einfach verseift, indem gleichzeitig nur ganz geringe Mengen von Tolusafraninchlorid gebildet werden. Die gelbrothe, stark gelb fluorescirende, alkoholische Lösung desselben färbt sich auf Zusatz von Ammoniak zunächst violet, indem die Base des Acetyl-Derivates frei wird und bei mässiger Concentration in violetrothen Nädelchen krystallisirt. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gehen diese Kryställchen in Lösung, welche eine blutrothe Farbe annimmt. Kocht man nunmehr, nach Zusatz einiger Tropfen Wasser, Alkohol und Ammoniak weg, so krystallisirt unverändertes Methylaposafraninchlorid aus. Die Mutterlauge enthält geringe Mengen durch Substitution entstandenes Tolusafraninchlorid, dessen Gegenwart nach Zusatz von etwas Salzsäure und kurzem Kochen durch die mittels Natriumnitrit entstehende Blaufärbung (Bildung des blauen Diazosafranins) leicht nachzuweisen ist. Dimethylamin verhält sich gegenüber der alkoholischen Lösung des acetylirten Chlorids zunächst wie Ammoniak und macht die Base frei. Jedoch tritt in diesem Falle ziemlich glatte Substitution ein, indem sich die violette Lösung rasch fuchsinroth färbt. Versetzt man danach die mit Salzsäure gekochte Lösung mit Natriumnitrit, so wird dieselbe rasch grünlich-blau, indem die Diazo-Verbindung des entstandenen Dimethyltolusafranins entsteht.

Anilin endlich wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 14-tägigem Stehen der damit versetzten alkoholischen Lösung des acetylirten Chlorids substituirend ein, indem die anfangs gelbrothe Flüssigkeit schliesslich violetroth wird.

Diese geringe Empfindlichkeit des Acetylmonomethylaposafranins gegenüber der substituirenden Wirkung von Amin-Basen, findet sich in noch ausgeprägterer Form beim Acetylrosindulin wieder, welches z. B. mit Anilin ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden kann, während das Acetyl-Derivat des Nietzki-Otto'schen Isorosindulins mit derselben, oder vielleicht mit noch grösserer Leichtigkeit, wie Acetylaposafranin, durch Amine substituirt wird[1]).

Das Platin-Doppelsalz des Acetyl-Derivates fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorids in ziegelrothen Krystallkörnern, die in Wasser unlöslich sind. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{22}H_{20}N_3ClO)_2PtCl_4$. Ber. Pt. 17.85.
Gef. » 17.73.

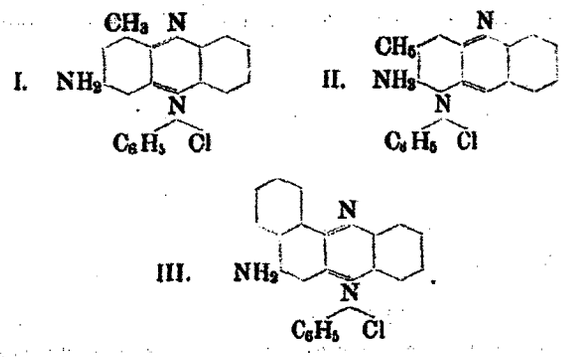
[1]) Diese Berichte 30, 1565.

Das Nitrat krystallisirt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur wässrigen Chloridlösung in langen braunrothen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht, weniger in verdünnter Salpetersäure löslich sind. Dasselbe hält bei 110° noch ein Molekül Krystallwasser zurück.

$C_{25}H_{20}N_4O_4 + H_2O$. Ber. C 62.56, H 5.21, N 13.27.
Gef. » 62.31, 62.91, » 4.72, 5.00, » 13.78.

Constitution des Monomethylaposafranins.

Die grosse Aehnlichkeit des vorstehend beschriebenen, am Kohlenstoff methylirten Aposafranins mit dem Rosindulin im gesammten Verhalten macht eine ähnliche Constitution beider Körper sehr wahrscheinlich. Diese Aehnlichkeit in der Constitution kann nun erstens darin bestehen, dass die Methylgruppe im Methylaposafranin sich in analoger Stellung befindet, wie der zweite, nicht amidirte Benzolring im Naphtalinrest des Rosindulins (Fig. III). Unter den sich hiernach ergebenden beiden Structurformeln des Körpers (Fig. I und II) lässt sich einstweilen eine Entscheidung nicht treffen.

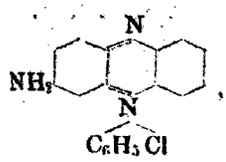


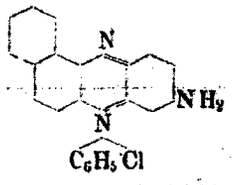
Die Asymmetrie der Moleküle, des Rosindulins und des Monomethylaposafranins bedingt zweitens die Fixirung der chinoïden Doppelbindungen auf der schwereren und basischeren Seite, also auf der Toluol- resp. der Naphtalin-Seite, sodass einer Verlegung derselben auf die Benzol-Seite ein gewisser Widerstand entgegen steht[1]). Hieraus erklärt sich die Nichtsubstituirbarkeit resp. die bedeutende Erschwerung derselben in der Benzol-Seite des Rosindulins bezw. Methylaposafranins.

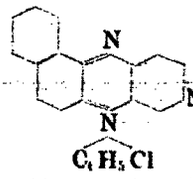
---

[1]) Vergleiche die in der folgenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wanderung der orthochinoïden Bindungen in den Azonium-Körpern, welche das Verhalten dieser Substanzen zu den Amin-Basen meistens sicher vorauszusagen gestattet.

Im weniger asymmetrisch gebauten Molekül des Aposafranins (Fig. I) wird dieser an sich bereits geringere Widerstand durch die Acetylirung der Amido-Gruppe genügend klein, um durch die Wirkung der Basen gut überwunden werden zu können, sodass hier Substitution in der Benzol-Seite unter gleichzeitiger Wanderung der chinoiden Bindungen nach derselben Seite leicht stattfindet.

I. 

II. 

III. 

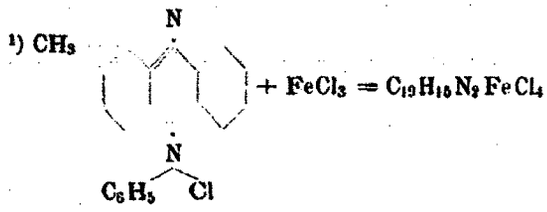
Im Nietzki'schen Isorosindulin (Fig. II) wird der noch geringere Widerstand durch die Acetylirung der basischen Amido-Gruppe wohl fast gleich Null, woraus sich die leichte Angreifbarkeit des Acetylisorosindulins, welches möglicherweise bereits die chinoïden Bindungen auf die Naphtalin-Seite verlegt enthält (Fig. III), erklären würde. Auch die Eigenschaften des Acetylisorosindulins, insbesondere die auffallende Aehnlichkeit mit dem Phenylnaphtophenazonium, welches sicher[1]) die chinoïden Bindungen auf der Naphtalin-Seite enthält, sind dieser Annahme günstig.

Verhalten des Monomethylaposafranins gegen Salpetrigsäure. Ueberführung in Phenyl-toluphenazonium.

Versetzt man die Suspension des Monomethylaposafraninchlorids in 10-procentiger Salzsäure mit der nöthigen Menge Natriumnitrit, so geht das Chlorid unter Bildung der gelbrothen Diazo-Verbindung rasch in Lösung. Nimmt man die Salzsäure verdünnter, so geht die Diazotirung langsamer. In sehr schwach saurer Lösung kann dieselbe 24 Stunden dauern. Jedenfalls ist die Thatsache ausschlaggebend, dass auch die schwach saure rothe Lösung dieses Aposafranins diazotirbar ist, was als neuer entscheidender Beweis gegen die (inzwischen verlassene) Parachinon-Theorie von Fischer und Hepp geltend gemacht werden kann. Zur Ueberführung in Phenyltoluphen-

[1]) Vergleiche die in der folgenden Mittheilung entwickelte Theorie der Wanderung der orthochinoiden Bindungen in den Azonium-Körpern, welche das Verhalten dieser Substanzen zu den Amin-Basen meistens sicher vorauszusagen gestattet.

azonium verfährt man am besten in der öfter beschriebenen Art und Weise. Man versetzt die Lösung des vorher vollkommen gereinigten Chlorids in englischer Schwefelsäure mit soviel Wasser, dass dieselbe eben noch klar bleibt, und dann tropfenweise unter Abkühlen mit wässriger Natriumnitritlösung bis zum Umschlag der grünen Farbe in blutroth. Nun wird in das doppelte Volum Alkohol gegossen, und nach 2 Stunden mit gesättigter $FeCl_3$-Lösung in verdünnter Salzsäure gefällt. Das Eisendoppelsalz scheidet sich dann direct als rothgelbes Krystallpulver ab, das mit etwas Eisessig gewaschen und durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein erhalten wird. So werden braunrothe, dicke, bei 150° schmelzende Prismen erhalten, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig nicht bedeutend, sehr gut in siedendem Eisessig mit gelbrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grünbrauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in rothgelb übergeht. Wie die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes zeigte, kommt demselben die folgende Constitutionsformel zu:



Ber. N 5.97, Fe 11.94.
Gef. » 5.70, » 11.65.

Das Nitrat, $C_{19}H_{15}N_2.NO_3$, wurde aus dem Eisendoppelsalz durch Auflösen in möglichst wenig Wasser von 40°, genaues Ausfällen des Eisens aus der kalten Lösung mittels Ammoncarbonat, Hineinfiltriren in wenig, ganz verdünnte Salpetersäure, Aussalzen mit festem Natriumnitrat und Umkrystallisiren des abgesaugten und mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschenen Niederschlages aus letzterem Lösungsmittel in rothbraunen Kryställchen erhalten, welche, bei 110° getrocknet, analysirt wurden.

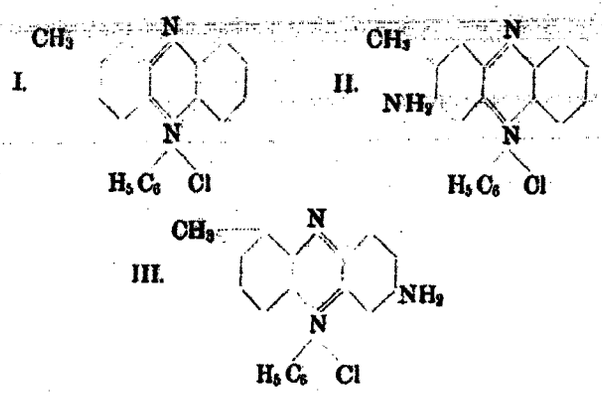
$C_{19}H_{15}N_2.NO_3$. Ber. C 68.46, H 4.50, N 12.61.
Gef. » 68.54, » 4.99, » 12.37.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Salze des Phenyltoluphenazoniums.

Der Theorie nach sollten aus einer Azonium-Verbindung der Formel I:

---

[1]) Durch diese Formulirung mag die unbestimmte Stellung des Methyls angedeutet werden.



durch Einwirkung von Ammoniak die beiden isomeren Aposafranine der Formeln II und III entstehen können. Von diesen sollte das erstere entweder ausschliesslich oder doch als Hauptproduct gebildet werden, da dieses ohne Platzwechsel der chinoïden Doppelbindungen möglich ist, während die Entstehung des zweiten Isomeren mit einer Verlegung dieser Bindungen nach der weniger begünstigten Benzol-Seite verbunden sein muss.

Der Versuch hat diese theoretische Voraussicht glänzend bestätigt. Versetzt man die Lösung von 5 g des beschriebenen Eisendoppelsalzes in 80-procentigem Alkohol mit etwa doppelt soviel starkem Ammoniak, als zur Fällung des Eisens erforderlich ist, so nimmt die Flüssigkeit schnell dunkelrothe Farbe an. Nach 24 Stunden wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, filtrirt, Alkohol und Ammoniak weggekocht, nochmals filtrirt, und die dunkelrothe Lösung heiss mit einigen Cubikcentimetern 20-procentiger Salzsäure versetzt. Sofort krystallisiren die hellbraunen langen Nadeln des bereits beschriebenen Methylaposafraninchlorids (oben Formel II), während die Mutterlauge fuchsinroth gefärbt bleibt. Dieselbe wird auf etwa ein Fünftel ihres anfänglichen Volumens eingekocht und scheidet dann beim Stehen in der Kälte ein zweites Apotolusafraninchlorid in Gestalt bronceglänzender Nädelchen ab, welche in Wasser leicht mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Das Salz wurde in zu geringer Menge erhalten, um analysirt werden zu können; dass indessen ein isomeres Monomethylaposafraninchlorid vorlag, konnte dadurch mit voller Sicherheit bewiesen werden, dass die Krystalle durch Entamidiren mit Salpetrigsäure und Alkohol und Fällen mit Eisenchlorid in ein Azonium-Eisendoppelsalz verwandelt werden konnten, das sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem beschriebenen, aus dem schwerlöslichen Methylaposafraninchlorid erhaltenen Salz identisch zeigte. Behandelt man das so aus dem leicht löslichen Isomeren gewonnene Eisendoppelsalz von neuem mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man

wieder das schwerlösliche Isomere als Hauptproduct, während die Quantität der leichtlöslichen Verbindung auf Spuren reducirt wird. Es lassen sich also diese beiden isomeren Apotolusafranine durch abwechselndes Entamidiren und Amidiren nach Belieben in einander umwandeln. Die leichtlösliche Verbindung wird in grösserer Menge dargestellt werden, um dieselbe analysiren und das Verhalten ihres Acetylderivates gegen Amine untersuchen zu können. Dieses Acetylderivat sollte sich im Gegensatz zu seinem Isomeren leicht und glatt durch Amine substituiren lassen, da hier derselbe Unterschied besteht, wie zwischen Rosindulin und dem Nietzki'schen Isorosindulin.

Dimethylphenylphenazonium-Salze.

Zur Darstellung des Eisenchlorid-Doppelsalzes, $C_{20}H_{17}N_3FeCl_4$, ging man von dem nach Verfahren II aus dem Geigy'schen Tolusafraninchlorid dargestellten, noch unreinen Dimethylaposafraninchlorid aus. Dasselbe lieferte, in bekannter Weise diazotirt und mit Eisenchlorid gefällt, das Doppelsalz in Gestalt eines braungelben, blättrig krystallinischen Niederschlages, welcher ein Gemisch von viel Dimethylderivat mit wenig des bereits beschriebenen Monomethylderivates war. Die Eisenchlorid-Verbindung des Dimethylkörpers ist in Eisessig weit schwerer löslich, sodass zweimaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel bereits ein nahezu reines Product lieferte, welches in grossen Blättern krystallisirt war und sein Aussehen durch nochmaliges Umkrystallisiren kaum veränderte. Dass dieses Product frei von der Monomethyl-Verbindung war, erkannte man daran, dass die von den Krystallen nach vollständigem Erkalten abgesaugte Mutterlauge nur sehr schwach bräunlich gefärbt war. Ist noch Monomethyl-Verbindung vorhanden, so sind die Mutterlaugen stark rothgelb gefärbt.

Das ganz reine Salz bildet grosse hellbraune Blätter vom Schmp. 190° und ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol und Eisessig sehr wenig, nicht gerade leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig löslich. Die Lösungsfarbe ist goldgelb, ohne merklichen Rothstich. Die Krystalle liefern zerrieben ein rein gelbes Pulver, während das Pulver des Monomethyleisendoppelsalzes rothgelb erscheint. Die Analyse der bei 110—120° getrockneten Verbindung lieferte die folgenden Zahlen:

$C_{20}H_{17}N_3FeCl_4$. Ber. C 49.68, H 3.52, N 5.79, Fe 11.59.
Gef. » 49.84, » 3.79, » 5.65, » 11.58, 11.75.

Englische Schwefelsäure löst mit grünlich-brauner Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in goldgelb übergeht.

Das Nitrat, $C_{20}H_{17}N_3 . NO_3$, wird aus dem Eisendoppelsalz durch genaues Ausfällen von dessen kaltgesättigter wässriger Lösung mit Ammoncarbonat, Hineinfiltriren in wenig stark verdünnte Salpeter-

säure, Aussalzen mit festem Natriumnitrat, Abfiltriren und Waschen mit ganz wenig eiskaltem Wasser als braungelbes Krystallpulver erhalten. Dasselbe ist in wenig Alkohol zerfliesslich, fällt aber auf Zusatz des mehrfachen Volums Aether zur klar filtrirten alkoholischen Lösung ganz rein in prächtigen dunkelgelben Blättern fast vollkommen aus. Von dem Nitrat des Monomethylderivates, welches sich gut aus Alkohol umkrystallisiren lässt, unterscheidet es sich durch seine weit bedeutendere Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol und durch seine Farbe.

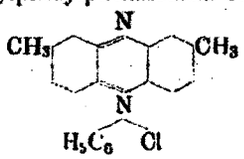
Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Nitrats als braungelbes Krystallpulver, das, in kaltem Wasser wenig löslich, sich aus siedendem umkrystallisiren lässt. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

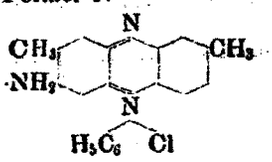
$(C_{20}H_{17}N_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.94. Gef. Pt 20.06.
$(C_{19}H_{15}N_2)_2PtCl_6$. » » 20.53.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Salze des Dimethylphenylphenazoniums.

Dimethylaposafranin.

Die concentrirte Lösung des Dimethyleisendoppelsalzes in 80-procentigem Alkohol färbt sich auf Zusatz der genügenden Menge concentrirten Ammoniaks rasch intensiv fuchsinroth. Nach 24 Stunden wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, Alkohol und Ammoniak weggekocht, abgekühlt, filtrirt, und das Filtrat mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure versetzt. Das Chlorid des Dimethylaposafranins scheidet sich alsdann langsam in reinem Zustande in Gestalt sehr dunkelbrauner Nadeln aus, welche abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure abgewaschen werden. Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dimethylazonium-Verbindungen und geht durch Entazotiren mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkohol glatt in diese über. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe; die alkoholische Lösung zeigt starke feuerrothe Fluorescenz. Die von der Darstellung des Chlorids herrührenden Mutterlaugen, welche noch stark roth gefärbt sind, liefern beim Eindampfen eine zweite geringe Krystallisation der gleichen Verbindung. Das Vorhandensein eines Isomeren konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden. Diese Thatsache spricht für eine symmetrische Constitution der Dimethylphenylphenazonium-Salze, z. B. Formel I:

I. 

II. 

da ein solcher Körper nur ein einziges Aposafranin liefern kann, Formel II.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wässrigen Lösung des Chlorids als dunkelrothes krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser merklich, in siedendem ziemlich leicht löslich ist. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgenden Werth:

$(C_{20}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.34. Gef. Pt 19.47.

Das Acetylderivat entsteht leicht durch gelindes Erwärmen des mit ½ Molekül trocknem Natriumacetat versetzten Chlorids mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, wobei die anfangs fuchsinrothe Lösung langsam dunkelorangefarbig wird. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so versetzt man mit viel Wasser, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und salzt das Filtrat mit festem Kochsalz aus. Man erhält so das Chlorid des Acetylderivates in feinen rothbraunen Nadeln, welche abgesaugt und mit ganz wenig kaltem Wasser abgewaschen werden. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelblich blutrother Farbe; die letztere Lösung fluorescirt schwach ziegelroth. Amine, d. h. Ammoniak, Anilin und Dimethylamin wirken in alkoholischer Lösung leicht substituirend unter Bildung von Tolusafraninderivaten. Auch dieses Verhalten befindet sich im Einklang mit der Theorie, da hier wegen der symmetrischen Structur des Körpers die gleichen Verhältnisse obwalten sollen wie beim Acetylaposafranin, welches bekanntlich durch Amine glatt in Phenosafraninderivate übergeführt wird.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

---

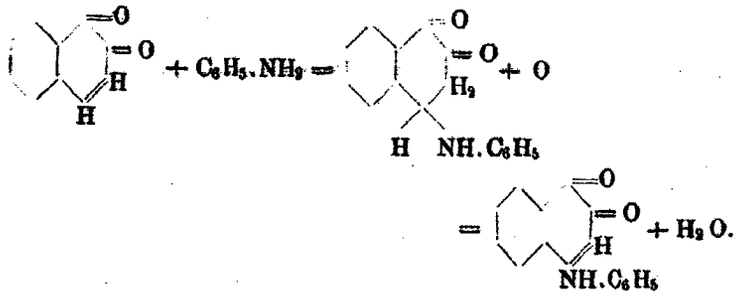
166. F. Kehrmann:
Ueber den Platzwechsel der orthochinoïden Doppel-Bindungen in den Azonium-Körpern und dessen Ursachen.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

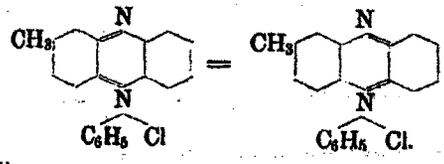
In der vorhergehenden, sowie in einigen früheren Veröffentlichungen sind eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt, welche sich mit der Annahme, dass die Lage der chinoïden Doppelbindungen in den Azonium-Verbindungen unveränderlich sei, nicht in Einklang bringen lassen, sobald man andererseits daran festhält, dass die Substitutionswirkung der Aminbasen und der Alkalien sich unter allen Umständen nur auf den die chinoïde Atomgruppirung enthaltenden Kern, den wir in der Folge kurzweg chinoïden Kern nennen wollen, erstrecken könne.

Letztere Annahme findet nun aber eine sehr starke Stütze in dem Verhalten der Chinone selbst, welche durch Amine ganz ausschliesslich nur in demjenigen Kern substituirt werden, welcher der Träger der Chinon-Sauerstoffatome ist, gleichgültig ob Ortho- oder Para-Chinon.

Da die Chinone als Sauerstoff-Additionsproducte der Benzolderivate aufgefasst werden müssen, in deren Molekül gewisse Kernwasserstoffatome, ähnlich wie in den theilweise hydrirten Benzolderivaten, leicht beweglich geworden sind, so ist es klar, dass die Substituirbarkeit durch Amine als Folge der Chinonnatur eines aromatischen Gebildes erscheint, und sich nur auf solche Wasserstoffatome erstrecken kann, die sich in dem chinoïden Kern befinden, da nur diese durch die Addition in ihrer Bindungsart direct beeinflusst werden. Wahrscheinlich geht der Substitution durch Aminreste eine Addition an die Aethylenbindungen des Chinonkerns voraus, worauf dann Abspaltung von Wasserstoff durch Oxydation erfolgt, z. B.:



Halten wir demnach an der Annahme fest, dass auch in den Azoniumkörpern die Aminreste nur in den chinoïden Kern eintreten können, so sind wir, angesichts der in der Folge besprochenen Thatsachen, zu der weiteren Annahme genöthigt, dass in diesen Substanzen die chinoïden Bindungen unter Umständen den Platz wechseln, entsprechend dem folgenden Schema:



Wir wollen nun zunächst untersuchen, ob ein solcher Ortswechsel der chinoïden Bindungen a priori wahrscheinlich ist und welche Ursachen einen solchen zu veranlassen im Stande sein könnten. Da wir die Azoniumkörper als den Chinonen analog betrachten, so liegt es am nächsten, zuzusehen, ob von den Letzteren etwas Aehnliches

schon bekannt ist. Das ist nun wirklich der Fall, und zwar sind dieses die Gesetze, welche den Verlauf der gegenseitigen Oxydation und Reduction der Chinone und Hydrochinone beherrschen.

Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituirt dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben. Daher kommt es denn, dass sich Hydrothymochinon mit Benzochinon zu Thymochinon und Hydrobenzochinon umsetzt[1]), sowie nach einer Beobachtung von Graebe[2]) Tetrachlorhydrochinon von Trichlorchinon zu Chloranil oxydirt wird, indem Trichlorhydrochinon entsteht.

Oxyhydrochinone und Aminohydrochinone oxydiren sich häufig schon durch den Luftsauerstoff mit solcher Energie, dass ihre Darstellung in Folge davon Schwierigkeiten begegnet. Diese Hydrochinone werden jedoch häufig durch Acetylirung luftbeständig, weil der positive Charakter der Amino- und Hydroxyl-Gruppen dadurch abgeschwächt wird. So liefert das äusserst oxydable 4-Amino-1.2-Hydronaphtochinon ein luftbeständiges Acetaminoproduct.

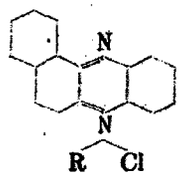
Während Brenzcatechin luftbeständig ist, oxydirt sich Hydro-β-naphtochinon langsam und Hydrophenanthrenchinon rasch an der Luft zum entsprechenden Chinon. Diese Beispiele mögen genügen; dieselben könnten nach Belieben vermehrt werden, während mir keine Ausnahme von der Regel bekannt ist.

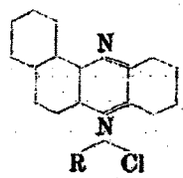
Es ist nun leicht einzusehen, dass die Wanderung der chinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern mit dem Vorgang der Oxydation eines Hydrochinons durch ein Chinon direct vergleichbar ist, indem sie als intramolekulare Oxydation aufgefasst werden kann. Wenn dem so ist, so müssen dieselben Gesetze, welche die gegenseitige Oxydation resp. Reduction der Chinone und Hydrochinone beherrschen, auch die Wanderung der chinoiden Bindungen in den Azoniumkörpern regeln. Thatsächlich lässt sich zeigen, dass die Lage der Doppelbindungen von der chemischen Natur der auf beiden Seiten der Azin-Stickstoffatome gelegenen Molekülhälften, welche unter einander im Verhältniss von Chinon zu Hydrochinon stehen, abhängig ist und dass ein Platzwechsel derselben immer von einer derartigen Aenderung der chemischen Natur der einen Hälfte begleitet ist, welche, fände sie im System »Chinon-Hydrochinon« statt, auch dort einen Platzwechsel der Chinongruppe im gleichen Sinne hervorrufen würde. Die folgenden Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

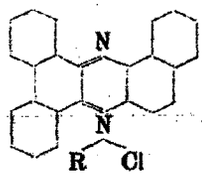
---

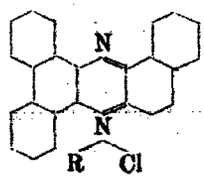
[1]) Chem. Centralblatt 1898, I, 883. [2]) Ann. d. Chem. 263, 22.

Aus der grösseren Oxydirbarkeit des Hydro-β-naphtochinons im Vergleich mit Brenzcatechin folgt, dass im Naphtophenazonium die chinoïden Bindungen auf der Naphtalin-Seite liegen, dass dasselbe also nach Formel I und nicht nach Formel II constituirt ist.

I. 

II. 

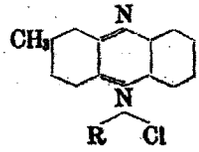
III. 

IV. 

Phenanthronaphtazonium entspricht Formel III und nicht Formel IV, weil Hydrophenanthrenchinon durch β-Naphtochinon oxydirt wird[1]).

Beide Annahmen befinden sich im Einklange mit der Bildungsweise dieser Azoniumkörper aus β-Naphtochinon bezw. Phenanthrenchinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bezw. Phenyl-*o*-naphtylendiamin, sodass ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen hierbei nicht stattfinden wird. Aus ganz analogen Ueberlegungen ergeben sich für Phenanthrophenazonium, Toluphenazonium und Phenazonium die Formeln V, VI und VII:

V. 

VI. 

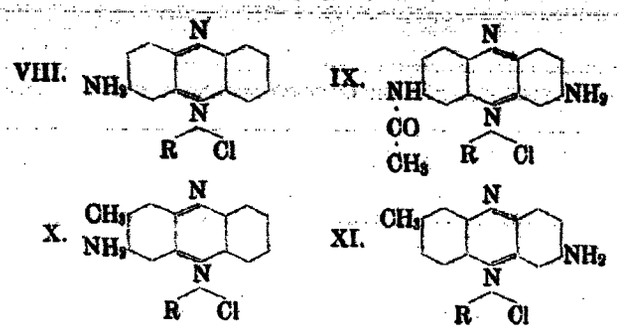
VII. 

Untersuchen wir nun den Verlauf der Einwirkung von Aminbasen auf diese Azoniumkörper, indem wir mit dem einfachsten unter ihnen, dem Phenylphenazonium beginnen, so stossen wir auf die folgenden Thatsachen.

Phenylphenazonium[2]) wird durch Ammoniak in Parastellung zum Azinstickstoff substituirt, indem Aposafranin entsteht, dem wir also die Formel VIII zuschreiben müssen. Anscheinend findet auch

[1]) Unveröffentlichte Beobachtung.

[2]) Diese Berichte 29, 2317.

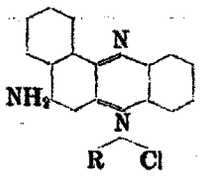


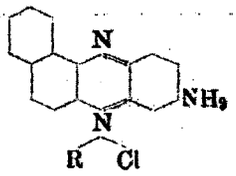
bei dieser Reaction ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen nicht statt. Erhitzt man Aposafranin mit Anilin[1]), so wird ein zweites Wasserstoffatom des die Aminogruppe tragenden Kerns, nämlich das in Parastellung zum Azonium-Stickstoff stehende, durch den Anilinrest ersetzt. Auch dieses Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, dass ein Platzwechsel der chinoïden Bindungen nicht stattfindet. Etwas Anderes tritt aber ein, wenn man die Aminogruppe des Aposafranins durch Acetyliren neutralisirt. Behandelt man Acetylaposafranin mit Basen, z. B. mit Ammoniak[2]), so wird der zweite Benzolkern angegriffen und in Parastellung zum Azinstickstoff substituirt. Das so entstehende Acetylphenosafranin kann nur die Formel IX haben, weil Aminohydrochinone oxydabler sind, als Acetaminohydrochinone. Wir müssen daher hier einen Platzwechsel der chinoïden Bindungen zugeben; thun wir dieses nicht, so begreifen wir nicht, wieso denn überhaupt der anfangs nicht chinoïde Kern durch Amine substituirbar ist.

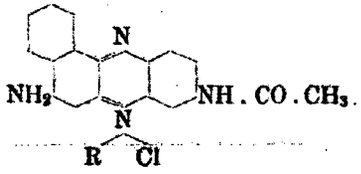
Das Verhalten des Phenyltoluphenazoniums gegen Ammoniak ist in der vorhergehenden Abhandlung besprochen. Wir haben gesehen, dass hierbei zwei isomere Toluaposafranine in sehr ungleichen Quantitäten entstehen, von denen das in grösserer Menge gebildete ohne Platzwechsel der chinoïden Bindungen zu Stande kommt, während das in kleinerer Menge entstehende einen solchen voraussetzt (Formel X und XI). Das Verhalten des Toluphenazoniums zeigt ganz deutlich, dass die Toluol-Hälfte des Moleküls die chinoïden Bindungen fester anzieht, als die Benzolhälfte, wenn auch noch nicht fest genug, um einen Platzwechsel derselben ganz zu verhindern. Letzteres tritt dagegen ein beim Naphtophenazonium[3]); dasselbe wird durch Amine ausschliesslich im Naphtalinkern in Parastellung zum Azin-

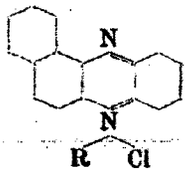
[1]) Diese Berichte 28, 1713.
[2]) Diese Berichte 30, 1565.
[3]) Diese Berichte 29, 2317.

stickstoff substituirt, indem Rosinduline (Formel XII) entstehen, während die Benzolseite garnicht angegriffen wird.

XII. 

XIII. 

XIV. 

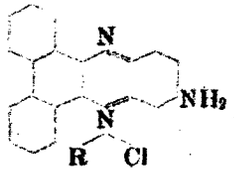
XV. 

Auch die Acetylirung der Aminogruppe vermag hieran nichts zu ändern, da Acetylrosindulin gegen Amine ganz indifferent ist[1]). Die Ursache ist die kräftige Anziehung der chinoïden Bindungen durch den amidirten Naphtalinkern des Moleküls, welche der Einwirkung der Amine auf die Benzolseite einen unüberwindlichen Widerstand entgegensetzt. In einem interessanten Gegensatz zum Rosindulin steht das von Nietzki und Otto dargestellte Isomere desselben (Formel XIII). Dasselbe wird beim Erhitzen mit Anilin[2]) in der Benzolseite in Parastellung zum Azonium-Stickstoff substituirt, verhält sich also wie Aposafranin, woraus man schliessen darf, dass sich in demselben die chinoïden Bindungen auf der Benzolseite befinden. A priori ist dieses zu erwarten, da Aminobrenzcatechin oxydabler ist, als Hydro-β-naphtochinon. Behandelt man aber das Acetylderivat des Isorosindulins mit Aminen, z. B. mit Ammoniak, so wird auch hier die Naphtalinseite angegriffen, indem Naphtophenosafranin[3]) als Acetylderivat (Formel XIV) entsteht. Hierbei muss ein Platzwechsel der Doppelbindungen eintreten, da auch ein Aminohydro-β-naphtochinon oxydabler sein wird, als Acetaminobrenzcatechin. Auch hierin stimmt dieses Isorosindulin mit dem Aposafranin überein. Ferner entsteht aus Isorosindulin durch Entazotiren[4]) dasselbe Naphtophenazonium wie aus Rosindulin, was ebenfalls nur unter Voraussetzung einer Verlegung der chinoïden Bindungen in den Naphtalinkern begreiflich ist. Ein solches Verhalten ist aber vorauszusehen, da ein Naphtophenazonium der Formel XV entweder sehr labil, oder, was wahrscheinlicher ist, garnicht existenzfähig sein wird. Wir kommen nun zum Phenanthrophenazonium. Dasselbe kann in der Phenanthren-Seite durch Amine

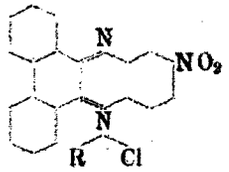
[1]) Diese Berichte 30, 1567. [2]) Diese Berichte 29, 2757.
[3]) Diese Berichte 30, 1566. [4]) Diese Berichte 29, 2969.

nicht substituirt werden, da hier keine ersetzbaren Wasserstoffatome im chinoïden Kern sind. Es wird aber gleichwohl durch Aminbasen substituirt[1]), wenn auch nicht sehr leicht, und zwar wird dann die Parastellung zum Azinstickstoff im Benzolkern ersetzt (Formel XVI). Es muss demnach Platzwechsel der chinoïden Bindungen angenommen werden.

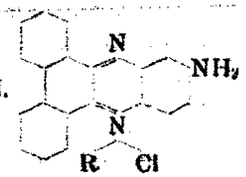
XVI.



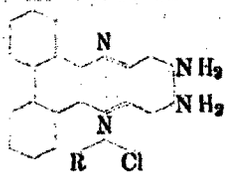
XVII.



XVIII.



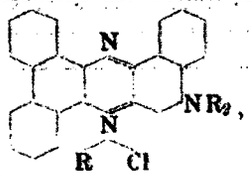
XIX.



Nun ist die Thatsache sehr interessant, dass es gelingt, die Angreifbarkeit des Phenanthrophenazoniums auch im Benzolkern ganz aufzuheben, falls man in Letzteren in Stelle 2 eine Nitrogruppe einführt. Wie aus einer demnächst zu publicirenden Arbeit von Hrn. Stoffel hervorgeht, ist das Product der Formel XVII durch Amine nicht mehr substituirbar. Durch die Einführung der elektronegativen Nitrogruppe in den Benzolkern wird das Gleichgewicht der Anziehungen derart zu Gunsten der Phenanthren-Seite verschoben, dass der Amidirung des Benzolkerns nunmehr ein unüberwindlicher Widerstand geleistet wird. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass eine Amidogruppe einen der Nitrogruppe entgegengesetzten Effect haben und die Substitution in der Benzol-Seite erleichtern müsse. Der Versuch hat hier eine glänzende Bestätigung der theoretischen Voraussich ergeben, denn das dem Nitrokörper entsprechende Amidophenanthrophenazonium, Formel XVIII, wird durch Amine im Benzolkern substituirt, und zwar leichter, als Phenanthrophenazonium selbst, indem Körper der Formel XIX entstehen, in welcher wohl zweifellos die chinoïden Bindungen sich auf der Benzol-Seite befinden. Für das Phenanthronaphtazonium endlich lässt sich vorhersagen, dass es in der Naphtalin-Seite leichter durch Amine angreifbar sein müsse, als Phenanthrophenazonium in der Benzol-Seite. Dieses ist in der That

[1]) Patentanmeldung K 15407, Kl. 22b.

so, denn nach den Angaben der Patentanmeldung 107151[1]) entstehen die rosindulinartigen Farbstoffe der Formel XX:

XX. 

mit grosser Leichtigkeit.

Man kann nun schliesslich die Frage aufwerfen, wieso denn überhaupt Substitution in einem Kern stattfinden kann, der vor Beginn der Reaction gar nicht chinoïd gewesen ist, sondern dieses erst durch die Substitution wird. Die Antwort darauf ist nicht leicht. Man darf sich eben nicht vorstellen, dass eine absolute Fixirung der chinoïden Bindungen durch die jeweils begünstigte Molekülhälfte stattfinde, da dann gar keine Ursache zur Substitution des anderen Kerns vorhanden wäre, sondern man muss mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände annehmen, mit einer für jeden einzelnen Fall verschiedenen, aber diesen charakterisirenden Lage des Schwerpunktes. Man kann sich dann die Sache so vorstellen, wie sich Kekulé die Thatsache erklärte, dass es nicht zwei isomere Reihen von Ortho-Derivaten des Benzols giebt, indem er bekanntlich annahm, dass jedes Kohlenstoffatom des Benzolkerns mit jedem seiner beiden Nachbarn alternirend bald doppelt bald einfach in Bindung sei, also zwischen seinen Nachbarn oscillire. Was nach Kekulé dem Benzolkohlenstoff recht ist, könnte möglicherweise den beiden Azin-Stickstoff-Atomen billig sein.

Genf, 6. April 1898. Universitätslaboratorium.

---

167. A. Michaelis und K. Petou: Ueber die Einwirkung von Phenyl- und Tolyl-Hydroxylamin auf aromatische Thionylamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 19. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

E. Bamberger und E. Hindermann[2]) fanden, dass durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Phenylhydroxylamin Phenylsulfaminsäure und Anilinsulfonsäure entstehen, und E. v. Meyer und W. Bretschneider[3]) wiesen nach, dass die letztgenannte Säure die Orthoverbindung ist. Es schien uns danach nicht uninteressant zu

[1]) Patentanmeldung K 15 407, Kl. 22b. Verfahren zur Darstellung basischer rosindulinartiger Farbstoffe.

[2]) Diese Berichte 30, 654.

[3]) Diese Berichte 30, 654, Anmerkung 1, und W. Bretschneider, Inaugural-Dissertation Rostock (Dresden) 1897.

sein, die Einwirkung der Thionylamine auf Phenylhydroxylamin und dessen Homolge zu untersuchen. Bei analoger Reaction konnte auf diese Weise (unter Anwendung von Thionylanilin) zunächst das Dianilid der Schwefelsäure $SO_2(NH.C_6H_5)_2$ entstehen, oder durch Umlagerung das Anilid der *o*-Sulfanilsäure:

$$C_6H_5.NH.OH + SO:N.C_6H_5 = C_6H_5.NH.SO_2.NH.C_6H_5$$

$$C_6H_5.NH.OH + SO:N.C_6H_5 = C_6H_4<^{NH_2}_{SO_2}.NH.C_6H_5$$

Der Versuch ergab jedoch, dass die Reaction in ganz anderer Weise verläuft. Es wirken (in Benzollösung) stets 2 Mol. Thionylamin auf 4 Mol. des β-Phenyl- oder β-Tolyl-Hydroxylamins ein, indem 1 Mol. einer Azoverbindung und 2 Mol. des Aminsalzes einer aromatischen Sulfaminsäure entstehen. Lässt man z. B. Thionylamin auf Phenylhydroxylamin einwirken, so entstehen Azobenzol und phenylsulfaminsaures Anilin:

$$2\,C_6H_5.N:SO + 4\,C_6H_5.NH.OH = 2\,C_6H_5.NH.SO_3.NH_3.C_6H_5 + C_6H_5.N:N.C_6H_5.$$

In ganz derselben Weise findet die Reaction auch bei Anwendung anderer Thionylamine bezw. β-substituirter Hydroxylamine statt. Nur bei Einwirkung von Thionylanilin oder Thionyl-*p*-toluidin auf *o*-Tolylhydroxylamin bildet sich *o*-Azoxytoluol.

Sind die aromatischen Radicale in dem Thionylamin und dem Hydroxylamin verschieden (sie mögen in dem ersteren mit R, im letzteren mit R_1 bezeichnet werden), so sind drei Fälle möglich.

1. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin; dann entsteht eine einfache Azoverbindung, $R_1.N:N.R_1$, mit gleichen Radicalen neben 2 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, $(R.NH.SO_3.NH_3.R_1)$.

2. Es bildet sich die Azoverbindung durch Wechselwirkung eines Moleküls Hydroxylamin und eines Moleküls Thionylamin; in diesem Fall entsteht ein gemischter Azokörper, $R_1.N:N.R$, also mit zwei verschiedenen Radicalen, neben 1 Mol. eines gemischten sulfaminsauren Salzes, $R.NH.SO_3.NH_3.R_1$, und 1 Mol. eines entsprechenden einfachen Salzes, $R_1.NH.SO_3.NH_3.R_1$ [1]).

3. Es bildet sich die Azoverbindung nur aus 2 Mol. Thionylamin; dann entsteht ebenfalls eine einfache Azoverbindung, $R.N:N.R$, neben 2 Mol. eines einfachen sulfaminsauren Salzes, $R_1.NH.SO_3.NH_3.R_1$.

Unsere Untersuchungen ergaben nun, dass (je nach der Natur der Radicale) die ersten beiden Fälle häufig eintreten, der letzte dagegen nur selten; er wurde von uns nur einmal bei der Einwirkung

[1]) Diese beiden Salze liessen sich ihrer grossen Aehnlichkeit und leichten Veränderlichkeit wegen nicht von einander trennen.

von *p*-Tolylhydroxylamin auf *m*-Thionyltoluidin beobachtet, wobei nur *m*-Azotoluol gebildet wird.

Die Bildung der Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin erfolgt fast immer dann, wenn sich die verschiedenen Radicale R und R_1 ähnlich sind; so entsteht aus *p*-Tolylhydroxylamin und Thionylanilin nur Azotoluol, aus *o*-Thionyltoluidin und *m*-Tolylhydroxylamin nur *m*-Azotoluol. Doch giebt es hiervon auch Ausnahmen, indem z. B. *p*-Thionyltoluidin und Phenylhydroxylamin die gemischte Azoverbindung $C_7H_7 . N : N . C_6H_5$ geben. Sind die Radicale R und R_1 verschiedener, so entsteht immer eine gemischte Azoverbindung, so z. B. wenn man Xylyl-, Pseudocumyl- oder Naphtyl-Thionylamin auf Phenyl- oder Tolyl-Hydroxylamin einwirken lässt. Diese gemischten Azoverbindungen sind häufig dunkelrothe, das Glas wenig benetzende Flüssigkeiten, die durch Destillation mit Wasserdampf rein erhalten werden.

Den Vorgang bei dieser merkwürdigen Reaction kann man sich bei der Bildung gemischter Azokörper so denken, dass das substituirte Hydroxylamin und das Thionylamin unter Bildung einer Hydrazoverbindung und Schwefeldioxyd auf einander einwirken:

$$R . N : SO + R_1 . NH . OH = R . NH . NH . R_1 + SO_2.$$

Die Hydrazoverbindung kann dann durch ein zweites Molekül Hydroxylamin zur Azoverbindung oxydirt werden:

$$R . NH . NH . R_1 + R_1 . NH . OH = R . N : N . R_1 + H_2O + R_1 . NH_2,$$

und aus einem dritten Mol. Hydroxylamin, 1 Mol. Schwefligsäure und 1 Mol. des Amins $R_1 . NH_2$ 1 Mol. sulfaminsaures Salz entstehen:

$$R_1 . NH . OH + SO_2 + R_1 . NH_2 = R_1 . NH . SO_3 . NH_3 . R_1.$$

Das gebildete Wasser endlich würde mit 1 Mol. des Thionylamins und dem vierten Mol. des Hydroxylamins das zweite Mol. des sulfaminsauren Salzes bilden:

$$R . N : SO + H_2O + R_1 . NH . OH = R . NH . SO_3 . NH_3 . R_1.$$

Bildet sich die Azoverbindung nur aus dem Hydroxylamin, so lässt sich der Vorgang in verschiedener Weise auffassen.

Man kann sich zunächst denken, dass entsprechend der oben angeführten Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Hydroxylamin Sulfurylanilid entsteht:

$$R . N : SO + R_1 . NH . OH = R . NH . SO_2 . NH . R_1,$$

und dieses alsdann durch Einwirkung von 2 Mol. des Hydroxylamins unter Wasseraufnahme das sulfaminsaure Salz bildet, wobei zugleich 1 Mol. einer einfachen Azoverbindung entsteht:

$$R . NH . SO_2 . NH . R_1 + 2 R_1 . NH . OH$$
$$= R . NH . SO_3 . NH_3 . R_1 + R_1 . N : N . R_1 + H_2O.$$

Das Wasser bildet ferner mit 1 Mol. Thionylamin und 1 Mol. Hydroxylamin ein zweites Mol. sulfaminsaures Salz:

$$R.N:SO + H_2O + R_1.NH.OH = R.NH.SO_3.NH_3.R_1.$$

Auch in der Weise kann der Vorgang verlaufen, dass zunächst durch Wechselwirkung von 3 Mol. Hydroxylamin mit 1 Mol. des Thionylamins, 1 Mol. Amin, 1 Mol. Nitrosoverbindung und 1 Mol. des sulfaminsauren Salzes entstehen:

$$R.N:SO + 3R_1.NH.OH = R_1.NH_2 + R_1.NO + R.NH.SO_3.NH_3.R_1,$$

und sich nun durch Wechselwirkung des Amins und der Nitrosoverbindung ein Azokörper bildet:

$$R_1.NH_2 + R_1.NO = R_1.N:N.R_1 + H_2O.$$

Das Wasser vereinigt sich alsdann mit dem zweiten Molekül des Thionylamins und dem vierten des Hydroxylamins zu sulfaminsaurem Salz:

$$R.N:SO + R_1.NH.OH + H_2O = R.NH.SO_3.NH_3.R_1.$$

Der dritte und seltenste Fall, dass die Azoverbindung durch Wechselwirkung von 2 Mol. Thionylamin entsteht, lässt sich eigentlich am leichtesten verstehen, wenn man berücksichtigt, dass der Thionylrest SO mit 2 Mol. Hydroxylamin geradeauf sulfaminsaures Salz bildet:

$$2R.N:SO = R.N:N.R + 2SO$$
$$2SO + 4R_1.NH.OH = 2R_1.NH.SO_3.NH_3.R_1.$$

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf *p*-Thionylphenylendiamin. Es entsteht in diesem Fall eine Trisazoverbindung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N:N.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N} \\ C_6H_5.N:N.C_6H_4.N, \end{matrix}$$

in guter Ausbeute. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3C_6H_4{<}^{N:SO}_{N:SO} + 12C_6H_5.NH.OH = \begin{matrix} C_6H_5.N:N.C_6H_4.\underset{\cdot\cdot}{N} \\ C_6H_5.N:N.C_6H_4.N \end{matrix}$$
$$+ C_6H_4{<}^{NH.SO_3.NH_3.C_6H_5}_{NH.SO_3.NH_3.C_6H_5} + 4C_6H_5.NH.SO_3.NH_3.C_6H_5.$$

Auch die entsprechende Tolylverbindung wurde erhalten. Diese, auf andere Weise wohl sehr schwer herzustellenden Azoverbindungen sind rothe, ziemlich hoch schmelzende, sublimirbare und schön krystallisirbare Körper.

Experimenteller Theil.

Wir untersuchten die Einwirkung des β-Phenylhydroxylamins und der β-Tolylhydroxylamine auf

1. Thionylanilin.

4 g (2 Moleküle) Phenylhydroxylamin wurden in 100 g trocknem Benzol gelöst und 2.78 g (1 Molekül) Thionylanilin, in der dreifachen Menge Benzol gelöst, langsam hinzugefügt. Augenblicklich trat unter gelinder Erwärmung Gelbfärbung und Trübung der Flüssigkeit ein. Nach einigen Stunden hatte sich am Boden des Kolbens eine Krystallmasse in reichlicher Menge abgeschieden; die darüber stehende Flüssigkeit war klar und intensiv roth gefärbt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether wiederholt gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der so erhaltene Körper bildete kleine krystallinische Blättchen und erwies sich seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach als phenylsulfaminsaures Anilin,

$$C_6H_5 . NH . SO_2 . OH . NH_2 . C_6H_5.$$

Ber. C 54.13, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 53.91, » 5.67, » 10.38.
Ber. S 12.03. Gef. S 12.57, 12.15.

Diese Verbindung ist schon früher von J. Wagner [1]) durch Einwirkung von Anilin auf Anhydropyridinschwefelsäure erhalten worden. Wir können die von Wagner angegebenen Eigenschaften dieses Salzes bestätigen. Es schmilzt bei 192°, ist leicht in Wasser, jedoch unter Zersetzung löslich, ebenfalls löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Da es sich sehr leicht verändert, ist es kaum unzersetzt umzukrystallisiren.

Beim Verdunsten der roth gefärbten Benzollösung hinterblieb ein rother krystallinischer Körper, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Azobenzol erwies.

Ber. N 15.38. Gef. N 15.19.

Die Verbindung schmolz bei 68° und besass alle Eigenschaften des Azobenzols.

In ganz ähnlicher Weise verläuft die Einwirkung von *p*-Tolylhydroxylamin (2 Moleküle) auf Thionylanilin (1 Molekül). Auch hier tritt beim Zusammenbringen der genannten Substanzen in Benzollösung Erwärmung ein, und es scheidet sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag aus, während die darüber stehende Benzollösung roth gefärbt ist. Der Niederschlag ergab sich nach dem Waschen mit trocknem Aether als phenylsulfaminsaures *p*-Toluidin,

$$C_6H_5 . NH . SO_2 . OH, NH_2 . C_7H_7:$$

Ber. N 10.00, S 11.43.
Gef. » 9.76, » 11.61.

---

[1]) Diese Berichte 19, 1158.

Das Salz bildet weisse Blättchen, die bei 236° unter Blaufärbung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das Anilinsalz verhalten.

Aus dem dunkelroth gefärbten Filtrat schied sich beim Verdunsten des Benzols ein Körper aus, der aus Alkohol in schönen, fast 1 cm langen, orangerothen Nadeln krystallisirte und dessen Schmelzpunkt zwischen 68 und 72° lag. Wiederholte Analysen ergaben, dass der Körper sicher ein Azotoluol, $C_7H_7 . N : N . C_7H_7$, war.

Ber. N 13.33, C 80.00.
Gef. » 13.65, 13.61, » 79.84.
Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 79.73, » 6.49, 6.44.

Nun schmilzt aber *p*-Azotoluol bei 143° und bildet goldgelbe Nadeln, *o*-Azotoluol bei 55° und krystallisirt in derben dunkelrothen Nadeln und *m*-Azotoluol bei 54—55° und bildet orangegelbe Nadeln. Keiner dieser Körper stimmte also in seinen Eigenschaften mit dem von uns erhaltenen Azotoluol überein. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gemischte Verbindung etwa *o*-*p*-Azotoluol, $o\text{-}C_7H_7 . N : N . C_7H_7\text{-}p$, vorlag.

Um dies zu entscheiden, reducirten wir die Azoverbindung zu den Aminen und stellten die Natur derselben fest.

Zu diesem Zweck wurden 3 g des von uns erhaltenen Azotoluols in Eisessig gelöst und die Lösung mit Zink und Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der vorher getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein dunkelbraunes Oel vom Aussehen des *o*-Toluidins zurück. Nach längerem Stehen in einer kleinen Glasschale im Exsiccator schieden sich am Rande vereinzelte kleine Blättchen aus, was schon auf Anwesenheit von *p*-Toluidin hindeutet, doch blieb der bei weitem grösste Theil auch nach längerer Zeit flüssig. Um zu ermitteln, ob in dem Oel Anilin enthalten sei, wurde entsprechend der Methode von Rosenstiehl etwas der Base in Aether gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung hinzugefügt. Es trat alsdann keine Blaufärbung ein, sodass also Anilin nicht vorhanden war. Zur Bestimmung der vorhandenen Menge von *p*-Toluidin wurde die ätherische Lösung der Base (nach Rosenstiel[1]) mit einer ätherischen Oxalsäurelösung, von der 1 ccm 5 mg Toluidin entsprach, titrirt. 0.4098 g der Base verbrauchten 48 ccm der Oxalsäurelösung, entsprechend 0.2400 g *p*-Toluidin und (aus der Differenz) 0.1698 *o*-Toluidin. Ebenso verbrauchten 0.3154 g Base 37 ccm der ätherischen Oxalsäurelösung, entsprechend

[1]) Ann. de Chem. [4] 26, 249; Beilstein, Handbuch, 3. Aufl. 2, 480.

0.1850 g *p*- und 0.1304 g *o*-Toluidin. *p*- und *o*-Toluidin stehen also im Verhältniss von etwa 3:2. Die erhaltenen oxalsauren Toluidine wurden zur Controlle in die entsprechenden Basen übergeführt, wobei auf der einen Seite das feste *p*-Toluidin, auf der anderen das flüssige *o*-Toluidin resultirte. Beide Toluidine wurden dann noch als solche durch die charakteristischen Färbungen, die sie, in Schwefelsäure gelöst, auf Zusatz von etwas Salpetersäure zeigen, identificirt.

Die von uns erhaltene Azoverbindung bestand also aus *p*-Azotoluol und *o*-Azotoluol. Da der Schmelzpunkt sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren kaum änderte — er blieb bei 71° stehen —, so ist wohl anzunehmen, dass eine gemischte Azoverbindung, $o\text{-}C_7H_7.N:N.C_7H_7\text{-}p$, vorlag, der vielleicht etwas reine *p*-Verbindung anhaftete. Es war also theilweise Umlagerung des *p*-Tolylrestes in den *o*-Rest eingetreten.

Bringt man das Thionylanilin in derselben Weise in Benzollösung mit *o*-Tolylhydroxylamin zusammen, so bildet sich einerseits phenylsulfaminsaures *o*-Toluidin, $C_6H_5.NH.SO_2.OH, NH_2.C_7H_7$, und *o*-Azoxytoluol. Das phenylsulfaminsaure Salz schmilzt bei 205° mit blauvioletter Farbe. Es nimmt dieselbe Farbe auch leicht beim Liegen an der Luft und beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen an.

Ber. S 11.43. Gef. 11.38.

Das *o*-Azoxytoluol zeigte den ihm zukommenden Schmp. 59° und krystallisirte in strohgelben Nadeln.

Ber. C 74.33, 6.19, N 12.39.
Gef. » 74.04, 6.49, » 12.27, 12.36.

Durch Umsetzung von 1 Mol. Thionylanilin mit 2 Mol. *m*-Tolylhydroxylamin bildete sich phenylsulfaminsaures *m*-Toluidin,

$$C_6H_5.NH.SO_2.OH, NH_2.C_7H_7,$$

und eine gemischte Azoverbindung, $C_6H_5.N:N.C_7H_7$. Das sulfaminsaure Salz bildete ein weisses krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen bei 250° verkohlte, ohne zu schmelzen.

Ber. S 11.43. Gef. S 11.34.

Diesem Salz ist wahrscheinlich das ganz ähnliche tolylsulfaminsaure *m*-Toluidin beigemischt (siehe den theoretischen Theil), dessen Schwefelgehalt = 10.9 pCt. ist. Da sich die sulfaminsauren Salze nicht unverändert umkrystallisiren lassen, ist eine Trennung nicht möglich.

Bei dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine dunkle harzige Masse, die durch kein Lösungsmittel zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Doch gelang es, durch Destillation mit Wasserdampf einen wohlcharakterisirten Körper zu erhalten. Der dunkle Rückstand wurde zu diesem Zwecke mit angesäuertem Wasser übergossen und

Wasserdampf eingeleitet. Es ging alsdann ein in Wasser untersinkendes rothes Oel über, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten der getrockneten Lösung hinterblieb eine dunkelrothe Flüssigkeit, deren Analyse ergab, dass eine gemischte Azoverbindung,

Benzol-azo-*m*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_7H_7$,

vorlag.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.49.

Diese Azoverbindung benetzt, wie alle analogen Verbindungen, das Glas nur schwer und verflüchtigt sich, vorsichtig im Reagenzglas erhitzt, mit rothem Dampf unverändert; rasch erhitzt, verpufft sie schwach unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist schon früher von P. Jacobson[1]) erhalten, nach welchem sie beim Abkühlen erstarrt und bei 18° schmilzt. In der That erstarrte auch unsere Verbindung beim Abkühlen und Reiben und schmolz erst wieder bei der angegebenen Temperatur.

2. Die isomeren Thionyltoluidine.

Phenylhydroxylamin bildet in oben angegebener Weise mit *p*-Thionyltoluidin zusammengebracht ein Gemisch sulfaminsaurer Salze, das bei 223° schmilzt (Schwefelgehalt 11.09 pCt.), und Benzol-azo-*p*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_7H_7$-*p*. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten der Benzollösung in Blättchen ab und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.41.

Das so erhaltene Benzol-azo-*p*-toluol bildet glänzende, hell orangefarbene Blättchen, die bei 70—71° schmelzen. G. Schultz[2]) erhielt früher ein Benzol-azo-*p*-toluol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amido-benzol-azo-*p*-toluol in orangerothen Blättchen vom Schmp. 63°.

p-Tolylhydroxylamin setzt sich mit *p*-Thionyltoluidin glatt zu *p*-tolylsulfaminsaurem *p*-Toluidin und *p*-Azotoluol um. Das sulfaminsaure Salz, $C_7H_7.NH.SO_2.OH, NH_2.C_7H_7$ schmilzt bei 210—211°.

Ber. S 10.88. Gef. S 10.88.

Das *p*-Azotoluol krystallisirte aus Alkohol in schönen goldgelben Nadeln, die bei 143° schmolzen.

Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.33.
Gef. » 79.83, » 6.48, » 13.42.

o-Tolylhydroxylamin setzt sich mit dem *p*-Thionyltoluidin zu *p*-tolylsulfaminsaurem *o*-Toluidin und *o*-Azoxytoluol, $(C_7H_7)_2N_2O$, um. Das sulfaminsaure Salz schmilzt bei 228° unter Blaufärbung.

Ber. S 10.88. Gef. S 11.09.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2548. [2]) Diese Berichte 17, 466.

Das *o*-Azoxytoluol wurde aus dem dunklen Rückstand, der beim Verdunsten der Benzollösung hinterblieb, durch Destillation mit Wasserdampf (unter Zusatz von etwas verdünnter Säure) erhalten, mit Aether ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmolz bei 59° und bildete gelbe Nadeln.

Ber. N 12.39. Gef. N 12.35.

m-Tolylhydroxylamin endlich bildete mit *p*-Thionyltoluidin *p*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin und *m*-Azotoluol. Das sulfaminsaure Salz schmolz bei 225—226° (Ber. Procente S 10.88, gef. 10.96). Das *m*-Azotoluol schied sich beim Verdunsten der Benzollösung direct aus und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildete orangegelbe Nadeln vom Schmp. 54—55°.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.24.

Wir haben weiter das Verhalten des *o*-Thionyltoluidins gegen Phenyl- und die Tolyl-Hydroxylamine untersucht. Mit dem erstgenannten Hydroxylamin bildet das *o*-Thionyltoluidin ein Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 238—239°, Schwefelgehalt 11.04 pCt.) und Benzolazo-*o*-toluol, $C_6H_5.N:N.C_7H_7$-*o*. Dasselbe wurde durch Destillation mit Wasserdampf, wie oben angegeben, gereinigt und bildet eine leicht bewegliche, rubinrothe Flüssigkeit, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.40.

Auch diese Verbindung ist früher von P. Jacobson[1]) und zwar nach dem Verfahren von Sandmeyer durch Condensation von *o*-Toluidin und Nitrobenzol bei Gegenwart von Aetznatron erhalten worden.

Mit *p*-Tolylhydroxylamin bildet das *o*-Thionyltoluidin *o*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin (Schmp. 241°, ber. Procente S 10.88, gef. 10.69) und *p*-Azotoluol vom Schmp. 143°, mit *o*-Tolylhydroxylamin *o*-tolylsulfaminsaures *o*-Toluidin (Schmp. 212, ber. Procente S 10.88, gef. 10.83) und *o*-Azotoluol. Letzteres wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt und bildete derbe rothe Nadeln vom Schmp. 55°.

Gef. N 13.33. Gef. N 13.62.

Durch Einwirkung von 1 Mol. *o*-Thionyltoluidin auf 2 Mol. *m*-Tolylhydroxylamin entsteht ferner *o*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin (Schmp. 208°. Ber. S 10.88. Gef. S 10.66) und *m*-Azotoluol vom Schmp. 54—55°.

Das *m*-Thionyltoluidin giebt mit Phenylhydroxylamin neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze wiederum eine gemischte Azoverbindung,

[1]) Diese Berichte 28, 2543.

das **Benzol-azo-*m*-toluol**, $C_6H_5.N:N.C_7H_7$-*m*. Dasselbe bildet ein klares rubinrothes Oel und ist völlig identisch mit der durch Einwirkung von Thionylanilin auf *m*-Tolylhydroxylamin erhaltenen Azoverbindung.

Ber. N 14.29. Gef. N 14.18.

Mit ***p*-Tolylhydroxylamin** giebt das *m*-Thionyltoluidin *p*-tolylsulfaminsaures *p*-Toluidin (Schmp. 235—236°. Ber. S 10.88. Gef. S 11.11) und *m*-Azotoluol (Schmp. 54—55°).

Ber. N 13.33. Gef. N 13.41.

Es ist dies der einzige Fall, dass die Azoverbindung allein aus dem Thionylamin entsteht.

Mit ***o*-Tolylhydroxylamin** entsteht neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 219°) die gemischte Azoverbindung ***m*-Toluol-azo-*o*-toluol**, $C_7H_7.N:N.C_7H_7$, die durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, ein tief dunkelrothes Oel bildet.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.14.

Diese Azoverbindung ist schon früher (mit denselben Eigenschaften) von G. **Schultz**[1]) durch Einwirkung einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol auf *o*-Toluolazoamido-*m*-toluol, *o*-$C_7H_7.N:N.C_7H_6.NH_2$-*m* erhalten worden.

Mit ***m*-Tolylhydroxylamin** entsteht, wie voraus zu sehen, *m*-tolylsulfaminsaures *m*-Toluidin (Schmp. 202°. Ber. S 10.88. Gef. S 10.73) und *m*-Azotoluol vom Schmp. 54—55°.

3. Das *as*-*m*-Thionylxylidin.

Wie schon in dem theoretischen Theil hervorgehoben, entstehen bei Einwirkung von Thionylaminen auf substituirte Hydroxylamine mit erheblich verschiedenen aromatischen Radicalen immer gemischte Azoverbindungen. So bildet sich durch Wechselwirkung des *as*-*m*-Thionylxylidins mit Phenylhydroxylamin, neben einem Gemisch sulfaminsaurer Salze (Schmp. 222°. Gef. S 10.71), das **Benzol-azo-*m*-xylol**, $C_6H_5.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$, von der Stellung $CH_3:CH_3:N = 1:3:4$ im Xylylrest. Dasselbe bildet, durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, ein dunkelrothes, klares, leichtbewegliches Oel, welches die Glaswand schwer benetzt.

Ber. C 80.00, H 6.67, N 13.33.
Gef. » 79.88, » 6.71, » 13.28.

Um uns noch weiter zu überzeugen, dass in der vorliegenden Verbindung in der That das Benzol-azo-*m*-xylol vorliege, haben wir

[1]) Diese Berichte 17, 470.

diese Verbindung auch in anderer Weise, nach der eleganten Methode von Bamberger[1]) durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf *as-m*-Xylidin dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das genannte Xylidin in Eisessig gelöst und mit einer eben solchen Lösung der berechneten Menge von Nitrosobenzol versetzt. Das sich bald rothfärbende Gemisch wurde eine Zeit lang sich selbst überlassen und dann einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine dickflüssige, schwarze Masse, welche bei der Destillation mit Wasserdampf ein rothes Oel lieferte, das sich leicht durch Ausschütteln mit Aether isoliren liess. Dasselbe zeigte genau dieselben Eigenschaften wie die vermittelst des Thionylamins erhaltene Azoverbindung.

Ber. N 13.33. Gef. N 13.42.

Durch Wechselwirkung des *as-m*-Thionylxylidins mit *p*-Tolylhydroxylamin entsteht das entsprechende *p*-Toluol-azo-*m*-xylol, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3)_2$, das durch Destillation mit Wasserdampf isolirt, aus Alkohol in grossen, ziemlich flachen, gelbrothen Nadeln krystallisirt.

Ber. N 12.50. Gef. N 12.49.

Es wurden Krystalle der Verbindung erhalten, die 8 mm lang und 3 mm breit waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 62°.

4. Das Thionylpseudocumidin.

Durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylpseudocumidin auf 2 Mol. Phenylhydroxylamin in Benzollösung, erhält man, neben sulfaminsauren Salzen (Schmp. 218°. Proc. S 10.18), leicht das Benzol-azo-pseudocumol, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)_3$, das wie die Xylylverbindung ein rothes Oel bildet.

Ber. N 12.50. Gef. N 12.39.

Die mit *p*-Tolylhydroxylamin erhaltene Tolylverbindung, das *p*-Toluolazopseudocumol, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3)_3$, bildet gelbe derbe Nadeln vom Schmp. 58°.

Ber. N 11.77. Gef. N 11.91.

5. Das Thionyl-*α*-naphtylamin.

Thionylnaphtylamin setzt sich mit dem Phenylhydroxylamin ganz wie die übrigen Thionylamine um, nur sind die sulfaminsauren Salze dunkelbraun und nicht zu reinigen, sodass sie nicht näher untersucht wurden. Das Benzolazo-*α*-naphtalin ist nur schwierig mit Wasser-

[1]) Diese Berichte 29, 102.

dämpfen flüchtig, sodass man ziemlich lange destilliren muss. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, ziegelrothen Krystallen, die bei 70° schmelzen.

Ber. N 12.07. Gef. N 12.35.

Dieselbe Verbindung ist früher von R. Nietzki und R. Zehntner[1]) durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Benzol-α-naphtylamin in Alkohol erhalten worden. Sie bildet nach diesen Chemikern dunkelrothe Krystallblättchen vom Schmp. 63.5°.

Vermittelst Thionyl-α-naphtylamin und *m*-Tolylhydroxylamin erhält man in entsprechender Weise das m-Toluol-azo-α-naphtalin, welches aus Alkohol in kleinen, rothgelben Blättchen vom Schmp. 43—44° krystallisirt.

Ber. N 11.38. Gef. N 11.27.

6. Das Thionylparaphenylendiamin.

Diese Verbindung wurde nach der Methode von Michaelis und Buntrock[2]) durch Erhitzen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit Thionylchlorid und Benzol erhalten. Wir beobachteten dabei, dass sich aus der filtrirten Benzollösung beim Verdunsten zunächst eine röthlich gefärbte Verbindung und dann erst das *p*-Thionylphenylendiamin in gelben Prismen abschied. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses zuerst ausgeschiedenen Körpers aus Benzol wurden derbe, dunkelrothe Nadeln erhalten, die sich als das Monthionylphenylendiamin, $C_6H_4<^{NH_2}_{N:SO}$, ergaben.

Ber. S 20.78, N 18.18.
Gef. » 20.04, 20.40, » 17.94.

Die Verbindung schmilzt bei 67° und wird von Wasser allmählich, von verdünnten Säuren sofort zersetzt.

Die Einwirkung des Phenylhydroxylamins auf das Thionyl-*p*-phenylendiamin wird besser in Chloroformlösung, als in Benzollösung vorgenommen, indem man 4 Moleküle des ersteren mit 1 Molekül des Thionylamins zusammen bringt. Auch hier trat sofort unter Erwärmung Trübung ein, und nach einigen Stunden hatte sich das sulfaminsaure Salz am Boden abgesetzt, während die Chloroformlösung intensiv roth gefärbt war. Das sulfaminsaure Salz wurde nach dem Abfiltriren und Waschen mit Aether ganz weiss. Es färbte sich beim Erhitzen bei 200° dunkel, bei 300° ganz schwarz, ohne zu schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 143.

[2]) Ann. d. Chem. **274**, 261.

Dasselbe ist wahrscheinlich ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem Anilin und *p*-phenylendisulfaminsaurem Anilin,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.SO_2.OH, NH_2.C_6H_5 \\ NH.SO_2.OH, NH_2.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Letzteres Salz verlangt 14.09 pCt. Schwefel, ersteres 12.03 pCt., während 13.70 pCt. Schwefel gefunden wurden.

Beim Verdunsten der Chloroformlösung blieb eine blauschwarze Krystallmasse zurück, die, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, kleine, sehr leichte, orangerothe Nadeln ergab, welche sich beim Erkalten der heissen Lösung sofort unter lebhaftem Flimmern ausschieden. Da der Verbindung sehr hartnäckig eine geringe Menge eines schwefelhaltigen Körpers anhaftete, wurde dieselbe in kleinen Mengen sehr vorsichtig sublimirt und dann nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse führte zu der Formel einer

$$\text{Trisazoverbindung, } \begin{matrix} C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . N \\ C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . N \end{matrix}.$$

Ber. C 73.84, H 4.62, N 21.54.
Gef. » 73.60, 73.48, 73.19, » 4.84, 4.81, 5.22, » 21.13, 21.29.

Die Verbindung bildet orangerothe Nadeln, die bei 166—167° schmelzen und, vorsichtig erhitzt, unter Bildung eines rothen Dampfes sublimiren. Rasch im offenen Gefäss erhitzt, tritt schwache Verpuffung (oder Verbrennung) unter Feuererscheinung ein.

Gegen *p*-Tolylhydroxylamin verhält sich das Thionylphenylendiamin ganz ähnlich; man erhält so, neben einem weissen sulfaminsauren Salz, die entsprechende Trisazoverbindung

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N \\ CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N \end{matrix}.$$

Ber. C 74.64, H 5.26, N 20.09.
Gef. » 77.32, » 5.61, » 19.77.

Dieselbe bildet sehr leichte orangefarbene Nadeln, welche bei 201—202° schmelzen. Die Verbindung ist ebenso wie die vorhergehende in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Auch in siedendem Alkohol und Aether sind die Trisazoverbindungen noch recht schwer löslich.

Durch die beschriebene Reaction ist eine grosse Zahl — zum Theil neuer — unsymmetrischer Azoverbindungen erhalten worden. Wir stellen dieselben zum Schluss übersichtlich zusammen:

Benzol-azo-o-toluol, $C_6H_5.N:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{2}{C}H_3$, flüssig.

Benzol-azo-m-toluol, $C_6H_5.\overset{1}{N}:N.C_6H_4.\overset{3}{C}H_3$, Schmp. 18°.

Benzol-azo-p-toluol, $C_6H_5.N:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$, orangefarb. Blättchen, Schmp. 70°.

Benzol-azo-m-xylol, $C_6H_5.N:\overset{4}{N}.C_6H_3(\overset{1:3}{C}H_3)_2$, flüssig.

Benzol-azo-pseudocumol, $C_6H_5.N:\overset{5}{N}.C_6H_2(\overset{1:2:4}{C}H_3)_3$, flüssig.

Benzol-azo-α-naphtalin, $C_6H_5.N:N.C_{10}H_7$, ziegelrothe Krystalle, Schmp. 70°.

Trisazoverbindungen, $\begin{matrix} C_6H_5.N:N.C_6H_4.N \\ C_6H_5.N:N.C_6H_4.N \end{matrix}$ orangefarb. Nadeln, Schmp. 166—167°.

o-Toluol-azo-p-toluol, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{2}{N}:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$, rothe Nadeln, Schmp. 71°.

o-Toluol-azo-m-toluol, $\overset{1}{C}H_3.C_6H_4.\overset{2}{N}:\overset{1}{N}.C_6H_4.\overset{3}{C}H_3$, flüssig.

p-Toluol-azo-m-xylol, $CH_3.C_6H_4.N:\overset{4}{N}.C_6H_3(\overset{1:3}{C}H_3)_2$, gelbrothe Nadeln, Schmp. 62°.

p-Toluol-azo-pseudocumol, $CH_3.C_6H_4.N:\overset{5}{N}.C_6H_2(\overset{1:2:4}{C}H_3)_3$, gelbe Nadeln, Schmp. 58°.

m-Toluol-azo-α-naphtalin, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_{10}H_7$, rothgelbe Blättchen, Schmp. 44°.

$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N \\ CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N \end{matrix}$, orangefarb. Nadeln, Schmp. 202°.

Rostock, April 1898.

168. A. Klages und Paul Allendorff: Ueber die Reduction aromatischer Ketone durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Eine Anzahl von Verbindungen der aromatischen Reihe lässt bei energischer Reduction eine Hydrirung des Benzolkerns zu. Zu den derart entstehenden Verbindungen gehören das Tetrahydronaphtylamin, das Tetrahydronaphtol, das Dihydroresorcin und die hydrirten Oxybenzoësäuren.

Alle diese Verbindungen entstehen durch directe Reduction aus den entsprechenden Derivaten der aromatischen Reihe beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol.

Wir haben nun die Frage experimentell geprüft, ob aromatische Ketone eine Hydrirung des Benzolkerns gestatten und zu diesem Zwecke einmal die Ketone vom Typus des Benzophenons und andererseits fettaromatische Ketone, also Homologe des Acetophenons, einer energischen Reduction unterworfen.

Bei der Behandlung des Benzophenons mit Natrium und Amylalkohol erhielten wir als Hauptproduct eine Substanz, die ca. 50° niedriger siedete, als das Ausgangsmaterial, und die sich als Diphenylmethan erwies. Es war somit keine Hydrirung des Benzolkernes, wohl aber eine vollkommene Reduction der Benzoylgruppe $.CO.C_6H_5$ zur Benzylgruppe $.CH_2.C_6H_5$ eingetreten, eine Reaction, die man sonst bei Ketonen nur durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre auf höhere Temperatur durchführen kann.

Im Allgemeinen liefern Ketone bei der Reduction unter gewöhnlichem Druck entweder Pinakone oder secundäre Alkohole. Nur in ganz vereinzelten Fällen wurde, neben diesen hydroxylhaltigen Verbindungen, das Auftreten von Kohlenwasserstoffen beobachtet. So ist beispielsweise bekannt, dass bei der Reduction von Benzophenon[1]) mit Zink und Schwefelsäure in geringer Menge auch Diphenylmethan gebildet wird.

Die Ausbeute an Diphenylmethan betrug bei der Verwendung von Amylalkohol ca. 60 pCt. des Benzophenons, gestaltete sich jedoch bei der Verwendung von Aethylalkohol zu einer nahezu theoretischen.

Dies bestimmte uns, die Reaction zur Darstellung einer Anzahl substituirter Diphenylmethane zu verwenden, da ja die entsprechenden Ketone mittels der Friedel-Crafts'schen Reaction leicht gewonnen werden können.

Bei allen Friedel-Crafts'schen Reactionen wurde an Stelle von Schwefelkohlenstoff das weniger feuergefährliche Ligroïn benutzt.

[1]) Diese Berichte 10, 1473; Ann. d. Chem. 194, 307.

Wir können dies Verdünnungsmittel angelegentlichst empfehlen. Die Ketone wurden im Vacuum destillirt und auf diese Weise ohne Mühe rein erhalten.

Ausführung der Reduction.

Die Reductionen wurden in der Weise ausgeführt, dass auf 1 Theil des Ketons die gleiche Menge Natrium verwandt wurde. Das Keton wurde in der 10-fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt und das Natrium möglichst schnell eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde in die warme alkoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet und allmählich mit Wasser versetzt. Der Alkohol wurde alsdann unter Anwendung eines Aufsatzes abdestillirt. Das rückständige Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und weiter verarbeitet.

Diphenylmethan.

100 g Benzophenon wurden in 1 L absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und 100 g Natrium, in Stücke zerschnitten, durch das Kühlrohr eingetragen. Nachdem das Natrium sich gelöst hatte, wurde Kohlensäure eingeleitet und der Alkohol unter Benutzung eines Glasperlenaufsatzes abdestillirt. Das rückständige Oel wurde nach dem Erkalten ausgeäthert, mit Glaubersalz getrocknet und im Vacuum destillirt.

Das Oel siedet im Vacuum bei 35 mm bei 158°, unter 27 mm bei 141°, unter gewöhnlichem Druck von 260—261°. Es erstarrt leicht zu festen Krystallen. Die Ausbeute betrug 85 g. Es erwies sich als reines Diphenylmethan, dessen Eigenschaften und Geruch es zeigte.

Analyse: Ber. Proc. C 92.86, H 7.14.
Gef. » » 92.65, » 7.40.

Spec. Gew. = 0.944 bei 16°.
$[n]_D^{16°}$ = 1.56957,
M = 55.42 gefunden,
M = 55.37 berechnet nach den Conradi'schen Zahlen.

Diese genauen Bestimmungen wurden ausgeführt, um zu entscheiden, ob nicht doch in geringer Menge wasserstoffreichere Producte gebildet waren. Wie die obigen Daten zeigen, ist dies nicht der Fall; es tritt als einziges Product Diphenylmethan auf. Auch als zur Reduction die 10-fache Menge Natrium verwandt wurde, konnte eine Hydrirung des Benzolkernes nicht beobachtet werden.

Die Reduction mit siedendem Amylalkohol und Natrium führt ebenfalls nur bis zur Bildung von Diphenylmethan, bietet aber gegenüber der Verwendung von Aethylalkohol keine Vortheile.

p-Benzyltoluol, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$.

p-Phenyltolylketon liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol den zugehörigen Kohlenwasserstoff.

Das Benzyltoluol, das durch Destillation über Natrium gereinigt wurde, siedet bei 179—280°. Spec. Gewicht = 0.994 bei 18°.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.3, H 7.7.
Gef. » 92.5, » 7.8.

Es ist mit dem in der Literatur beschriebenen Kohlenwasserstoff[1]) identisch.

4-Methoäthophenylmethanphenyl, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . C_3H_7$, (Isopropyldiphenylmethan).

Wir haben das für unsere Versuche nothwendige Keton, das *p*-Benzoylcumol nach der Methode von Friedel-Crafts aus reinem Cumol und Benzoylchlorid dargestellt.

p-Benzoylcumol.

30 g Cumol und 35 g Benzoylchlorid wurden in der 5-fachen Menge (ca. 300 g) Ligroïn gelöst und allmählich 40 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid eingetragen. Die alsbald eintretende stürmische Reaction wird auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung zu Ende geführt. Das Ligroïn wird abdestillirt, der Rückstand mit Eis zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure wiederholt gewaschen. Diese letztere Operation ist von grosser Wichtigkeit, da dem Keton leicht Aluminiumverbindungen anhaften, die bei der nachfolgenden Destillation störend wirken.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Rückstand im Vacuum destillirt.

Das Keton siedet unter 20 mm von 203—204°, unter gewöhnlichem Druck von 334—336° (wobei es sich stets etwas gelblich färbt). Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Spec. Gewicht = $1.0364 \frac{18°}{4°}$.

$C_{16}H_{16}O$. Ber. C 85.7, H 7.4.
Gef. » 85.6, » 7.1.

Das Keton entsteht in guter Ausbeute. In der üblichen Weise reducirt liefert es das entsprechende Diphenylmethan.

Das *p*-Isopropyldiphenylmethan siedet im Vacuum unter 13 mm bei 176°, unter gewöhnlichem Druck bei 310°. Spec. Gewicht = $1.007 \frac{18°}{4}$.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.4, H 8.6.
Gef. » 91.6, » 8.7.

Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch.

---

[1]) Diese Berichte 18; Ann. d. Chem. 163, 193.

1,2,4-Trimethophenylmethanphenyl (Benzylpseudocumol).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus dem entsprechenden Keton, dem Benzoylpseudocumol, durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten.

Das Benzoylpseudocumol ist von Claus[1]) beschrieben worden. Wir haben das Keton nach der beim Benzoylcumol beschriebenen Methode leicht erhalten können. Dasselbe siedet im Vacuum unter 23 mm bei 211°, unter gewöhnlichem Druck bei 328°. Spec. Gewicht $= 1.0332 \frac{18^0}{4^0}$.

Es besitzt nach den Untersuchungen von Claus die Constitution eines 1,2,4-Trimethyl-5-benzoyl-benzols.

Bei der Reduction liefert es das entsprechende Diphenylmethan.

Das Benzylpseudocumol ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel. Es siedet unter 20 mm bei 190—191°, unter gewöhnlichem Druck bei 308—312°. Spec. Gewicht $= 1.0151 \frac{18^0}{4^0}$.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.4, H 8.6.
Gef. » 91.6, » 8.5.

Das 1,3,5-Trimethophenylmethanphenyl (Benzylmesitylen)

konnte durch Reduction des Benzoylmesitylens mit Natrium und Alkohol erhalten werden. Das Keton siedet unter 17 mm Druck bei 189°. Die Ausbeute an Benzylmesitylen ist nicht besonders gut. Als Nebenproduct wurde Mesitylen erhalten, das ohne Zweifel durch Spaltung des Benzoylmesitylens entstanden war. Das Benzylmesitylen wurde durch Destillation über Natrium gereinigt. Der Siedepunkt liegt unter 11 mm bei 183°; unter gewöhnlichem Druck siedet es von 300—303°. Nach einigen Tagen war es zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die den Schmp. 36° zeigte. — Benzylmesitylen ist auf anderem Wege von Louise[2]) synthetisch erhalten worden und mit obigem Kohlenwasserstoff identisch. Durch Reduction von Benzylmesitylen mittels Jodwasserstoffsäure hat es Elbs[3]) hergestellt.

p-Aethoxydiphenylmethan.

Der Kohlenwasserstoff, der als Aethyläther des *p*-Benzylphenols zu betrachten ist, wurde aus dem entsprechenden Keton, dem *p*-Aethoxybenzophenon, dargestellt. Das Keton wurde nach der Vorschrift von Gattermann aus Phenetol bereitet und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Sdp. 242° unter 40 mm. Es erstarrte beim Er-

---

[1]) Diese Berichte 19, 1881; Journ. für prakt. Chem. 35, 491.
[2]) Ann. d. Chem. (6) 6, 177. [3]) Journ. f. prakt. Chem. (3) 35, 486.

kalten vollständig. Bei der Reduction desselben mit Natrium und Alkohol entsteht der Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von ca. 70 pCt. der Theorie. Er siedet im Vacuum unter einem Druck von 12 mm bei 203°, unter 37 mm 217°, unter gewöhnlichem Druck bei 317°. — Spec. Gewicht 1.038 bei 24°.

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.9, H 7.55.
Gef. » 84.7, » 8.00.

Der Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, dünnflüssiges, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

Trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diesen Phenoläther zu verseifen. Jodwasserstoffsäure wirkte bei niederer Temperatur gar nicht ein, bei höherer Temperatur entstanden harzartige Schmieren. Auch die Verseifung durch Aluminiumchlorid nach Gattermann, die in vielen Fällen gute Dienste leistet, versagte vollkommen. — Nach seiner Analyse und Synthese ist die erhaltene Verbindung aber zweifellos als Aethyläther des *p*-Benzylphenols zu betrachten.

Auch eine Ausnahme haben wir in dieser Versuchsreihe aufgefunden.

Das Tetramethyldiaminobenzophenon (Michler's Keton) liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nicht das entsprechende Diphenylmethan, sondern die Reduction bleibt bei der Bildung des Carbinols stehen.

Das Tetramethyldiaminobenzhydrol [1])
wurde durch seinen Schmp. 97° und durch die Bildung eines sogen. Oxims [2]), Schmp. 154°, erkannt. Es besitzt den Charakter einer Farbstoffbase.

Analog verhält sich das

Tetraäthyldiaminobenzophenon [3]).

Es liefert das zugehörige Carbinol, das durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser sich als ein bald erstarrendes Oel abscheidet. Dieser Alkohol zeigt einen Schmp. von 78° und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Aethylalkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak leicht in farblosen Krystallen erhalten.

$C_{21}H_{30}N_2O$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.8.

Mit Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung entsteht ein stickstoffhaltiger Körper vom Schmp. 128—129°, welcher bei der Analyse 11.6 pCt. N lieferte.

Die Verbindung kann aus einer Mischung von Alkohol und Ligroïn leicht umkrystallisirt werden. Sie bildet farblose Krystalle.

[1]) Diese Berichte 22, 1879. [2]) Diese Berichte 27, 1404.
[3]) Diese Berichte 9, 1914.

Anders als die Benzophenongruppe verhält sich die Gruppe des Acetophenons bei der Reduction mit Natrium und Alkohol.

Die Ketone dieser Gruppe lassen sich nicht bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduciren. Sie liefern in normaler Weise Carbinole. In geringer Menge konnte jedoch bei der Reduction des Acetophenons Aethylbenzol nachgewiesen werden; doch scheint sich dieses wohl hauptsächlich durch Wasserstoffanlagerung an das gleichzeitig auftretende, durch Spaltung des Carbinols entstehende Styrol zu bilden:

$$C_6H_5 . CH : CH_2 + H_2 = C_6H_5 . CH_2 . CH_3.$$

Ueber eine derartige Anlagerung von Wasserstoff an Aethylenbindungen soll noch später die Rede sein.

Methylphenylcarbinol.

20 g Acetophenon wurden in der oben angegebenen Weise mit 20 g Natrium reducirt. Das Reductionsproduct wurde mit Kohlensäure neutralisirt, mit Wasser versetzt und der Alkohol mittels Glasperlenaufsatzes abdestillirt. Das auf der erkalteten wässrigen Flüssigkeit schwimmende Oel wurde ausgeäthert und destillirt. Es bestand aus 2 Fractionen: einer Hauptfraction vom Sdp. 118° bei 40 mm und einer höher siedenden Fraction, die ein sehr dickes Oel darstellte und nicht untersucht wurde.

Die erste Fraction erwies sich als reines Methylphenylcarbinol. Die Ausbeute betrug 8 g.

$C_8H_{10}O$. Ber. C 78.6, H 8.18.
Gef. » 78.5, » 8.33.
Spec. Gewicht = 1.007 bei 21°.

Das Carbinol siedet unter gewöhnlichem Druck bei 198°; Nitrobenzol unter denselben Bedingungen bei 199°. Corr. Sdp. 203.6° unter 745.4 mm.

Der

Benzoësäureester des Carbinols

liess sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode leicht erhalten. Der Ester ist ein farbloses Oel, das bei 21 mm einen Siedepunkt von 189° zeigte. Steigt bei der Destillation der Druck bis auf 25 mm, so tritt bereits Spaltung in Benzoësäure und Styrol auf. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ist diese Spaltung vollkommen. Das Verhalten erinnert an dasjenige des Benzoësäureesters des Isopropylalkohols[1]), der beim Sieden in ähnlicher Weise zerfällt.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.6, H 6.19.
Gef. » 79.6, » 6.48.
Spec. Gewicht = 1.1108 bei 18°.

---

[1]) Beilstein Bd. I, S. 230.

Das Phenylurethan des Alkohols

lässt sich durch gelindes Erwärmen molekularer Mengen des Carbinols mit reinem Phenylisocyanat erhalten. Nach 24 Stunden war das Reactionsproduct zu einem festen Krystallbrei erstarrt, der abgesogen und mit Ligroïn ausgewaschen wurde. Das Urethan liess sich aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn umkrystallisiren und in Form kleiner, glänzender Nadeln vom Schmp. 94° erhalten.

$C_{16}H_{15}NO_2$. Ber. N 5,7.
Gef. „ 6,0.

Wie bereits erwähnt, entstehen als Nebenproducte bei der Reduction des Acetophenons: Styrol und Aethylbenzol.

Beide Substanzen gehen mit den Alkoholdämpfen leicht über und befinden sich in dem abdestillirten Alkohol, der sich auf Zusatz von Wasser trübt.

Das Styrol ist ohne weiteres an seinem charakterischem Geruche zu erkennen, dagegen war der Nachweis des Aethylbenzols mit Schwierigkeiten verknüpft.

Schliesslich gelang es dennoch, dasselbe zu isoliren. Durch vorsichtiges Aussalzen der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung mit Pottasche liess sich eine Oelschicht abscheiden, die abgehoben werden konnte. Sie bestand aus Alkohol, Styrol, dessen Geruch nicht zu verkennen war, und Aethylbenzol.

Der Aethylalkohol wurde durch Behandeln mit etwas warmer Chromsäurelösung entfernt und das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel vorsichtig abgehoben und destillirt. Es sott bei 136—140°, Aethylbenzol siedet bei 135°. Es zeigte den Geruch des Aethylbenzols.

Um es als solches zu charakterisiren, wurde es in der Kälte (Eiskühlung) mit Bromaluminium und Brom behandelt, wodurch ein Product vom Schmp. 138—139° erhalten wurde, das sich ohne Schwierigkeit auch aus reinem Aethylbenzol erhalten liess.

Styrol liefert unter denselben Bedingungen kein krystallisirtes Product, sondern nur harzartige Schmieren.

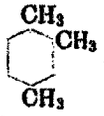
Ausführung der Bromirung.

Die Reaction wurde in der Weise ausgeführt, dass einige Körnchen metallisches Aluminium in einem passenden Kolben mit etwas trocknem Brom zusammengebracht werden. Es tritt dann bisweilen von selbst, sicher aber beim gelinden Erwärmen die Bildung von Bromaluminium unter Feuererscheinung auf. Alsdann fügt man eine weitere Menge trocknen Broms hinzu, kühlt gut mit Eis und setzt den betreffenden Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen hinzu. Es tritt sofort lebhafte Bromwasserstoffabspaltung ein. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Brom durch einen Luftstrom verjagt und der Rückstand mit Eiswasser zersetzt.

Auf diese Weise lassen sich fast sämmtliche Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Brom substituiren. Es ist diese Methode eine Modification der von Gustavson[1]) gegebenen Bromirung.

Aethylbenzol liefert bei dieser Behandlung, neben höher bromirten, in Alkohol schwer löslichen Producten, eine Verbindung, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, bei 138—139° schmilzt und ein Tetrabromäthylbenzol ist.

$C_8H_6Br_4$. Ber. Br 75.8. Gef. Br 75.6.

1,2,4-Trimethylphenäthylol(5'), $CH_3 . CH(OH) .$ 

Der Alkohol wurde in guter Ausbeute aus dem Acetopseudocumol erhalten.

Dieses Keton wurde von Claus[1]) dargestellt. Wir haben dasselbe analog der beim Benzoylcumol angegebenen Methode aus Pseudocumol und Acetylchlorid in Ligroïnlösung erhalten. Das Rohproduct wurde nach sorgfältiger Reinigung im Vacuum destillirt. Das Keton siedet unter 20 mm von 137—138°, unter gewöhnlichem Druck von 247—248°. Spec. Gewicht = 1.001 $\frac{18^0}{4^0}$.

Oxim des Acetopseudocumols.

2 g des Ketons wurden mit einer Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 g Alkohol unter Zusatz von 3 g Bicarbonat unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde der Alkohol verdampft und das Reactionsproduct in verdünntem Alkali aufgenommen und aus der klaren alkalischen Lösung das Oxim durch Kohlensäure gefällt. Das Rohoxim schmolz bei 68—80°, zeigte jedoch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroïn einen Schmelzpunkt von 85—86°. Es bildet kleine glänzende Krystalle.

$C_{11}H_{15}NO$. Ber. N 7.96. Gef. N 8.2.

Die Reduction des Acetopseudocumols wurde in derselben Weise, wie beim Acetophenon, ausgeführt. Die Ausbeute betrug aus 100 g des Ketons 60 g reines Carbinol, das sofort erstarrte.

Als Nebenproduct tritt bei der Reduction wahrscheinlich das entsprechende Styrol auf, da der von der Reductionsflüssigkeit abdestillirte Alkohol sich auf Zusatz von Wasser trübt und den eigenartigen Geruch des Styrols zeigt.

Das Carbinol siedet im Vacuum unter 18 mm von 140—141°, unter 15 mm bei 138°, unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung

[1]) Diese Berichte 26, 2567.

von 252—253°, also einige Grade höher als das Keton. (Sdp. 247—248°.) Das spec. Gew. beträgt 0.9920 $\frac{18^0}{4^0}$ in überschmolzenem Zustande. Der Alkohol schmilzt bei 41°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, geruchlos und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.4, H 9.7.
Gef. » 80.8, » 9.8

Der Nachweis der Hydroxylgruppe konnte leicht durch Darstellung des Acetates, Phenylisocyanates und des Chlorides erbracht werden.

Essigester des Carbinols, $C_6H_2(CH_3)_3.CH.(O.CO.CH_3).CH_3$.

10 g Alkohol wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, durchgeschüttelt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der Ester siedet im Vacuum unter 13 mm bei 130°, unter gewöhnlichem Druck bei 254—257° unter geringer Zersetzung.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.7, H 8.7.
Gef. » 75.0, » 8.9.

Phenylurethan des Carbinols.

Entsteht beim gelinden Erwärmen molekularer Mengen Phenylisocyanat und Carbinol in der 5-fachen Menge Ligroïn auf dem Wasserbade. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Urethan wird aus Ligroïn umkrystallisirt und schmilzt bei 108°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroïn.

$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.08.

Das

Chlorid des Carbinols, $C_6H_2(CH_3)_3.CHCl.CH_3$,

ist ein sehr unbeständiger Körper, der beim Destilliren äusserst leicht Salzsäure abspaltet. Auch bei der Destillation unter sehr niedrigem Druck (13 mm) tritt geringe Zersetzung ein. Es war daher trotz wiederholter Versuche nicht möglich, ein Chlorid zu erhalten, dessen Chlorgehalt genau der obigen Formel entspricht, vielmehr differirten die Werthe je nach der Art der Darstellung um 3—5 pCt. Bemerkenswerth ist, dass das Carbinol schon in Eiskälte mit Salzsäuregas unter Bildung des Chlorides reagirt.

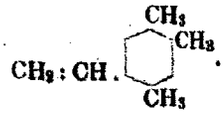
Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol verläuft schon bei Zimmertemperatur. 5 g des Alkohols wurden in der doppelten Menge Chloroform gelöst und diese Lösung allmählich auf 6 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid, das mit Chloroform überschichtet war, getropft. Nach Beendigung der Reaction wurde in Eiswasser gegossen, das Chlorid ausgeäthert, wiederholt mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und im Vacuum destillirt.

Das Chlorid destillirte unter 13 mm von 125—129°, bei gewöhnlichem Druck unter Salzsäure-Abspaltung.

$C_{11}H_{15}Cl$. Ber. Cl 19.2. Gef. Cl 14.9.

In der Hoffnung, ein reineres Chlorid zu erhalten, wurde der Alkohol mit in Eis gesättigter wässriger Salzsäure auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise verarbeitet; es lieferte ein Chlorid vom Sdp. 129° unter 18 mm. Die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 15.4 pCt.

Wie oben schon erwähnt, bildet sich das Chlorid leicht beim Einleiten von Salzsäure in den Alkohol bei 0°. Es tritt alsbald Wasserabscheidung unter Bildung eines dünnflüssigen Oeles ein. Die Lösung blieb nach dem Sättigen mit Salzsäure über Nacht stehen. Das sorgfältig gereinigte Chlorid siedete im Vacuum bei 16 mm Druck von 127—128°; es zeigte ebenfalls einen zu niedrigen Chlorgehalt 16.01 pCt. statt 19.2 pCt. der berechneten Menge.

1, 2, 4 - Trimethyl-5-Vinylbenzol, 

Dieser zur Styrolreihe C_nH_{2n-8} gehörige Kohlenwasserstoff entsteht aus dem Chlorid des Alkohols durch Salzsäureabspaltung, oder aus dem Acetat desselben durch Abspaltung von Essigsäure. Am besten geht man vom Acetat aus.

8 g des Acetates wurden mit einer Lösung von 2 g Aetzkali in 8 g Methylalkohol auf dem Wasserbade 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende Oel wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Er siedet unter 22 mm Druck bei 97°.

Im Kolben blieb ein dickflüssiges Oel zurück, das erstarrte und auf Zusatz von Alkohol und Ligroïn eine gut krystallisirte Verbindung lieferte, die nach ihrer Zusammensetzung als ein polymeres Styrol, $(C_{11}H_{14})_n$, anzusprechen ist.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96
Gef. » 90.1, » 10.1.

Der Körper schmilzt, aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt, bei 118°. Er sei als α-Verbindung bezeichnet.

Das bei 97° im Vacuum überdestillirte Oel siedet bei gewöhnlichem Druck von 212—214°. Es ist sehr dünnflüssig und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Destillirt man es wiederholt bei gewöhnlichem Druck, so wird es zähflüssig und der Siedepunkt steigt allmählich, so nach zweimaliger Destillation auf 219—220°. Es tritt

also, wie dieses schon von Perkin[1]) in einem ähnlichen Falle beobachtet wurde, Polymerisation beim Erhitzen auf den Siedepunkt ein.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 90.2, » 10.02.

Versucht man aus dem Chlorid mittels Anilin Salzsäure herauszunehmen, so tritt eine solche Reaction bei gelindem Erwärmen leicht ein. Man erhält jedoch nicht monomolekulares Styrol, sondern ein polymeres Product vom Schmp. 163°, das als β-Verbindung bezeichnet werden möge. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erwärmen des Alkohols mit syrupöser Phosphorsäure.

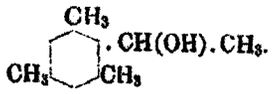
Charakteristisch für das Styrol ist die Bildung des

Dibromides, $C_6H_2(CH_3)_3 . CHBr . CH_2 . Br$.

Es entsteht leicht beim Vermischen molekularer Mengen von Brom in Chloroformlösung mit dem Kohlenwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, das über Nacht zu farblosen Nadeln erstarrt. Das Dibromid krystallisirt aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmp. 65—66°.

$C_{11}H_{14}Br_2$. Ber. Br 51.8. Gef. Br 52.0.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

1,3,5-Trimethylphenäthylol (2'), 

Das Carbinol konnte leicht durch Reduction des Acetomesitylens gewonnen werden. Es entsteht in guter Ausbeute.

Das Acetomesitylen wurde nach der von Victor Meyer angegebenen Methode dargestellt. Wir haben jedoch auch in diesem Falle als Verdünnungsmittel Ligroïn benutzt. Das Rohproduct wurde nicht mit Wasserdampf überdestillirt, sondern direct durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Das spec. Gewicht betrug $0.9859 \frac{18^0}{4^0}$.

Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht das Carbinol. Es siedet unter 24 mm Druck bei 141°, unter gewöhnlichem Druck bei 248°. Es erstarrt sehr leicht und schmilzt dann bei 71°.

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.4, H 9.75.
Gef. » 80.3, » 9.9.

Der Essigester des Carbinols bildet sich leicht beim Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid. Er siedet unter 15 mm Druck bei 134—135°, unter gewöhnlichem Druck bei 252°.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.7, H 8.7.
Gef. » 75.9, » 8.9.

---

[1]) Journ f. prakt. Chem. 1877, 397, 791.

Das Phenylurethan des Carbinols entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Phenylisocyanat und Carbinol auf dem Wasserbade. Es schmilzt, aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 124°.

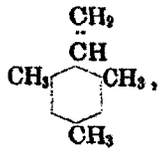
$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.1.

Das Chlorid des Carbinols, $C_6H_2(CH_3)_3.CHCl.CH_3$, liess sich in reinem Zustande nicht darstellen, denn es gelang trotz vielfacher Versuche nicht, ein Chlorid zu erhalten, das den theoretisch verlangten Chlorgehalt zeigte. Durch Einleiten von Salzsäure in den mit Eis gekühlten Alkohol konnte jedoch ein annähernd reines Chlorid erhalten werden, das bei 16 mm von 126—127° siedete und bei der Analyse folgenden Werth ergab:

$C_{11}H_{15}Cl$. Ber. Cl 19.2, Gef. Cl 16.2.

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel.

Als das Carbinol mit in Eis gesättigter wässriger Salzsäure auf 120° erhitzt wurde, entstand kein Chlorid, sondern *s*-Trimethylvinylbenzol und Mesitylen. Das letztere wurde durch seinen Siedepunkt und durch Darstellung seiner Trinitroverbindung charakterisirt.

Das *s*-Trimethylvinylbenzol,  ,

liess sich nicht durch Abspaltung von Essigsäure aus dem Acetate des zugehörigen Alkohols erhalten. Als das Acetat in der beim Pseudocumolderivat angegebenen Weise mit methylalkoholischem Kali behandelt wurde, zeigte es sich, dass aus demselben nicht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden, sondern das Acetat in normaler Weise verseift worden war.

Dagegen liess sich das Chlorid des Carbinols durch Behandeln mit Anilin in einen Kohlenwasserstoff überführen, der zwar der obigen Formel entspricht, aber als ein Polymeres desselben zu betrachten ist.

Erwärmt man gleiche Mengen des rohen Chlorides und Anilin, so tritt alsbald die Abscheidung von salzsaurem Anilin ein. Das Reactionsproduct wurde in angesäuertes Wasser eingetragen und mit Wasserdampf destillirt. Es ging in geringer Menge ein dünnflüssiges Oel über, das bei 208—209° sott und sich als Trimethylvinylbenzol erwies. Dieses folgt aus seinem Siedepunkte und weiterhin daraus, dass es beim Behandeln mit ca. 80-procentiger Schwefelsäure in ein festes Polymeres vom Schmp. 62° übergeht.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel erstarrte beim Erkalten zu einer festen Masse, die aus Alkohol träge krystallisirte

und Krystalle vom Schmp. 62—64° lieferte. Es siedet unter geringer Zersetzung im Vacuum bei 18 mm von 178—180°.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 89.50, » 10.20.

Dieselbe Verbindung liess sich, wie schon erwähnt, erhalten durch Behandeln von reinem Styrol mit 80-proc. Schwefelsäure. Sie wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn in farblosen Krystallen erhalten (Schmp. 62°).

Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 90.20, » 10.01.

Monomolekulares Trimethylvinylbenzol erhielten wir durch directe Wasserabspaltung aus dem Carbinol mittels Phosphorsäureanhydrid. Dasselbe reagirt sehr energisch auf den Alkohol. Das Carbinol wurde mit Phosphorpentoxyd in einem Fractionirkölbchen gemischt und das sich bildende Oel direct abdestillirt. Auf diese Weise kann man kleine Mengen des Styrols erhalten. Dasselbe siedet von 208—210°, ohne sich dabei zu polymerisiren.

$C_{11}H_{14}$. Ber. C 90.04, H 9.96.
Gef. » 89.80, » 10.01.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

169. L. Claisen:

Ueber Acetalbildung bei Aldehyden und bei Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem theilten E. Fischer und G. Giebe[1]) mit, dass die bekannte Bildung der Acetale aus Aldehyden und Alkoholen mit besonderer Leichtigkeit dann erfolgt, wenn man die betreffenden Aldehyde mit sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure stehen lässt oder erwärmt. Dieses Verfahren gab gute Resultate auch bei den aromatischen Aldehyden, »deren Acetale bisher nur auf dem Umwege über die Dichlorverbindungen mit Hülfe von Natriumalkoholat gewonnen werden konnten«.

Nach dem angeführten Passus scheint es, dass die genannten Forscher zwei, allerdings kurze Mittheilungen[2]) übersehen haben, welche ich vor einiger Zeit über die Acetalbildung bei Aldehyden

[1]) Diese Berichte 30, 3053 und 31, 545.
[2]) Diese Berichte 29, 1005 und 2931.

(auch aromatischen) und Ketonen brachte[1]). Ich hatte beobachtet, dass Orthoameisensäureester sich mit Aceton unter gewissen Bedingungen zu gewöhnlichem Ameisensäureester und dem Acetal des Acetons, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3$, umsetzt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix} + (C_2H_5O)_2CH . OC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ C(OC_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix} + O:CH . OC_2H_5 .$$

Um dieses Verfahren zu einem billigeren zu machen, kam ich auf den Gedanken, den freien Orthoameisensäureester durch nascirenden zu ersetzen. Bekanntlich hat Pinner[2]) gezeigt, dass Blausäure, Alkohol und Salzsäure sich leicht und glatt zu salzsaurem Formimidoäther verbinden:

$$HCN + C_2H_5 . OH + HCl = HC\begin{matrix} NH . HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix};$$

aus desselben Forschers Arbeiten weiss man, dass dieser Aether mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur in Orthoameisensäureester und Salmiak zerfällt:

$$H . C\begin{matrix} NH . HCl \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2C_2H_5 . OH = HC(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl .$$

Auf der letzteren Reaction fussend, liess ich eine Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoäther mit dem Keton, dessen Acetal dargestellt werden sollte, einige Tage in der Kälte stehen und fand, dass Acetalbildung alsdann reichlich eingetreten war. Den Belegen, welche ich weiter unten für den in manchen Fällen sehr glatten Verlauf dieser Umsetzung gebe, schicke ich voraus, dass die Darstellung des salzsauren Formimidoäthers und seiner Homologen bei geringer Abänderung der Pinner'schen Vorschrift durchaus keine Schwierigkeit macht; aus je 300 g Blausäure — so viel kann man bequem in einem Tage darstellen und in zwei folgenden Tagen verarbeiten — resultirten von salzsaurem Formimidomethyläther 998 g gleich 94 pCt. der Theorie, von dem Aethyläther 1132 g (93 pCt der Theorie), von dem Propyläther 1200 g (87 pCt. der Theorie). Explosionsartiges Aufkochen, wie es Pinner manchmal beim Einleiten der Salzsäure beobachtete, tritt bei einer etwas veränderten Anordnung des Apparates niemals ein[3]).

Für die Darstellung der Ketonacetale empfiehlt es sich, die folgenden Bedingungen innezuhalten: das Keton wird in überschüssigem

[1]) Auch an meine frühere Beobachtung, dass Aldehyde sich mit Phenolen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure zu Acetalen verbinden, darf bei dieser Gelegenheit wohl erinnert werden (Ann. d. Chem. 237, 269 u. 271).

[2]) Pinner, Die Imidoäther, Berlin (1892).

[3]) Genauere Mittheilungen über die einzelnen Operationen sollen später an anderem Orte gemacht werden.

Alkohol (ca. 5 Molekülen) gelöst; unter guter Abkühlung trägt man den salzsauren Formimidoäther ($1^1/_4$ Molekül) allmählich ein und lässt die Mischung erst im Eisschrank und nachher bei gewöhnlicher Temperatur einige (4—8) Tage stehen. Hierauf mischt man reichlich Aether zu, saugt von dem Salmiak ab, versetzt das Filtrat mit Eiswasser unter gleichzeitiger Zugabe von ein paar Tropfen Ammoniak, trennt die Schichten und trocknet die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat. Siedet das Acetal hoch, so wird es nach dem Abdunsten des Aethers ohne Weiteres herausfractionirt und zwar im Vacuum. Niedrig siedende Acetale destillirt man unter gewöhnlichem Druck; doch empfiehlt es sich bei diesen, nach dem Verjagen des Aethers zunächst viel Chlorcalcium zuzufügen und längere Zeit damit stehen zu lassen, damit der vorhandene und durch Destilliren nur schwer zu entfernende Alkohol sich an das Chlorcalcium bindet.

Aus den folgenden Beispielen wird der glatte Verlauf der Umsetzung genügend ersichtlich sein. 200 g Aceton, der Behandlung mit Methylalkohol und salzsaurem Formimidomethyläther unterzogen, gaben 210 g von dem bei 83° siedenden Dimethylacetal, $CH_3 . C(OCH_3)_2 . CH_3$. Von dem Diäthylacetal, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3$ (Sdp. 114°), wurden aus derselben Menge Aceton 303 g gewonnen. — Erheblich besser noch sind die Ausbeuten bei dem Acetophenon; aus je 300 g desselben resultirten von reinem und constant siedendem Dimethylacetal 380 g (92 pCt. der Theorie), von dem Diäthylacetal 436 g (90 pCt. der Theorie), von dem Dipropylacetal 475 g (86 pCt. der Theorie). — Auch das Acetal des Acetessigesters, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_2 . COOC_2H_5$, der β-Diäthoxybuttersäureester, kann auf diese Weise leicht und reichlich erhalten werden.

Indessen begegnet man auch Ausnahmen. So versagte das Verfahren vollständig beim Benzoylameisensäureester, während sein Analogon in der Fettreihe, der Brenztraubensäureester, leicht in das Acetal, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . COOC_2H_5$, zu verwandeln war. Auch bei den Acetalen des Benzophenons liess die Formimidoäthermethode im Stich; zur Darstellung derselben musste auf das ursprüngliche Verfahren mit Orthoameisensäureester zurückgegriffen werden. Des Weiteren konnten aus zwei cyclischen Ketonen, Campher und Carvol, die Acetale nicht bezw. nur in ganz geringer Menge erhalten werden. Bei der Behandlung des Carvols mit Alkohol und salzsaurem Formimidoäther wurde in Folge eines ganz abweichenden und noch aufzuklärenden Verlaufs der Reaction als Hauptprodukt Dextrolimonen gebildet.

Eingehender wird über diese Acetale der Ketone und Ketonsäureester in einer späteren zusammenfassenden Abhandlung berichtet werden. In dieser, durch die Veröffentlichung von Fischer und Giebe veranlassten Mittheilung möchte ich hauptsächlich zeigen, dass das oben beschriebene Verfahren auch für die Gewinnung der Aldehyd-

acetale brauchbar ist. Um hierüber ein Urtheil zu gewinnen, wurde ein Vorversuch mit Acetaldehyd und nach günstigem Ausfall desselben ein grösserer quantitativer Versuch mit Benzaldehyd angestellt. 477 g von dem letzteren (1 Molekül) wurden in 3 Portionen mit zusammen 1035 g absolutem Alkohol (5 Molekülen) und 615 g salzsaurem Formimidoäther ($1^1/_4$ Molekül) behandelt. Das Zusammengeben geschah unter guter Abkühlung, und die Mischungen wurden 6 Tage im Eisschrank und 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nachdem von dem reichlich ausgeschiedenen Salmiak abgesaugt und dieser gut mit Aether ausgewaschen worden war, erfolgte die weitere Aufarbeitung nach den Angaben, wie sie im Vorigen für die Darstellung der Ketonacetale gemacht worden sind. Resultat der Umsetzung waren 676 g Benzaldehyd-Diäthylacetal, $C_6H_5 . CH(OC_2H_5)_2$, vom Sdp. 217—221° (uncorrigirt). Die Ausbeute betrug somit 142 pCt. vom Gewicht des Aldehyds, während Fischer und Giebe[1]) nur 50 und 52 pCt. erzielten. Eine Entfernung des Benzaldehyds auf chemischem Wege, wie die genannten Forscher sie vornehmen mussten, war nicht nothwendig; die kleine Menge, welche von jenem nach der Umsetzung noch vorhanden war, konnte durch Fractioniren leicht beseitigt werden. Die Reinheit des gewonnenen Products erhellt aus den folgenden Analysen:

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.88.
Gef. » 73.18, 73.37, » 8.88, 8.94.

Nach diesem Verfahren sind in den letzten zwei Jahren meines Aachener Aufenthalts von dortigen Praktikanten — namentlich von Herrn Levy[2]) und Hogrebe — zahlreiche, damals noch unbekannte Aldehydacetale dargestellt worden, wobei sich, wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung[3]) hervorhob, die Methode besonders werthvoll für die Gewinnung der aromatischen Acetale erwies. Einige der von uns erhaltenen Verbindungen sind inzwischen von Fischer und Giebe[4]) beschrieben worden; auch diese nehme ich in die folgende Zusammenstellung auf, weil an ihnen die beiden Methoden sich am besten vergleichen lassen. Was die Ausbeuten betrifft, so stellen die angegebenen Beträge eher das Minimum als das Maximum dar; die Ausbeutefrage stand für uns damals mehr im Hintergrunde, da das concurrirende Verfahren noch nicht bekannt war. In manchen Fällen musste, um noch vorhandenen Aldehyd zu entfernen, häufig fractionirt werden, was natürlich starke Verluste mit sich brachte; unter Zuziehung des von Fischer und Giebe

[1]) Diese Berichte 30, 3057 und 31, 546.
[2]) Levy, Inaugural-Dissertation, München 1897.
[3]) Diese Berichte 29, 1007 u. 2933.
[4]) Loc. cit.

sehr zweckmässig ersonnenen Verfahrens (Beseitigung des Aldehyds durch Hydroxylamin und Alkali) würde das Resultat da wohl wesentlich günstiger gewesen sein. Angewandt wurden von den Aldehyden gewöhnlich 20—30 g. Aldehyde der Zuckerreihe wurden ausgeschlossen, um nicht mit den Untersuchungen E. Fischer's über die Alkylderivate der Zucker zu collidiren.

Die im Folgenden angegebenen Siedepunkte sind uncorrigirt, daher für die über 200° siedenden Substanzen um 2 bis 3° zu niedrig. Die specifischen Gewichte beziehen sich sämmtlich auf 15°.

1. Acetaldehyd. Wegen der Lebhaftigkeit der Einwirkung musste der Aldehyd tropfenweise der stark abgekühlten Mischung von Alkohol und salzsaurem Formimidoäther zugefügt werden. Die Ausbeute an Acetal (Sdp. 101—104°) wurde nicht bestimmt, schien aber sehr reichlich zu sein.

2. Oenanthol. Die Ausbeute an Diäthylacetal, $C_6H_{13}.CH(OC_2H_5)_2$, betrug 120 pCt. vom Gewicht des Oenanthols; Fischer und Giebe erhielten 115 pCt. Das Acetal, ein wasserhelles Oel von angenehmem Geruch, siedete bei 200—202°, doch schien bei öfterem Destilliren der Siedepunkt etwas herunterzugehen, bis auf ca. 192—195°. Der Versuch soll wiederholt und die Ursache dieser Erscheinung (Alkoholabspaltung?) festgestellt werden.

3. Acroleïn. 3 Theile Alkohol absolutus wurden unter starker Abkühlung mit 2.8 Theilen salzsaurem Formimidoäther und dann mit einer Lösung von 1.1 Theil Acroleïn in $1^1/_2$ Theilen Alkohol versetzt. Nach 4—5 Tagen war der Acroleïngeruch verschwunden. Das Product der Umsetzung war ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Liquidum von angenehmem und erfrischendem Geruch und dem spec. Gewicht 0.893. Es siedete unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung bei 184—186°, unter 16 mm Druck unzersetzt bei 81—82°. Analysen führten zur Formel $C_9H_{20}O_3$.

$C_9H_{20}O_3$.	Ber. C 61.36,	H 11.37.
	Gef. » 61.04, 60.97,	» 11.15, 11.12.

Die Verbindung ist schon von Alsberg[1]) und später von Newsbury und Chamot[2]) aus Acroleïn und Alkohol erhalten worden. Die von den Letzteren angenommene Formel $CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ halte ich für unwahrscheinlich und möchte mich auf Grund bekannter Analogien eher für die β-Stellung der Aethoxylgruppe, also für die Formel $CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ entscheiden. — Die Ausbeute (141 pCt. vom Gewicht des Acroleïns) kam der von Fischer und Giebe angegebenen (138 pCt.) ungefähr gleich.

---

[1]) Jahresbericht 1864, 495. [2]) Americ. Chem. Journ. 12, 522.

4. **Crotonaldehyd.** Mit einer Ausbeute von 152 pCt. vom Gewicht des Aldehyds resultirte die schon von Newsbury und Calkin[1]) beschriebene Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$, welcher ich ebenfalls lieber die Formel $CH_3 . CH(OC_2H_5) . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$, als die von den Entdeckern angenommene $CH_3 . CH_2 . CH(OC_2H_5) . CH(OC_2H_5)_2$ zuertheilen möchte. — Der Körper ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem, etwas an Umbelliferen erinnerndem Geruch; unter 14 mm Druck siedet er bei 73—74°.

$C_{10}H_{22}O_3$. Ber. C 63.16, H 11.58.
Gef. » 62.88, » 11.45.

5. **Dibrompropionaldehyd** (Acroleïndibromid). Das Acetal dieses Aldehyds, $CH_2Br . CHBr . CH(OC_2H_5)_2$, konnte von Fischer und Giebe[2]) nicht erhalten werden; bei gewöhnlicher Temperatur wirkte die alkoholische Salzsäure nicht ein, bei 100° fand ausser Acetalbildung auch Austausch eines Bromatoms gegen Aethoxyl statt, sodass die Verbindung $C_2H_3Br(OC_2H_5) . CH(OC_2H_5)_2$ entstand. Hingegen fand Hr. Levy bei Benutzung meines Verfahrens keine Schwierigkeit, das Acetal zu gewinnen, wenn auch die Ausbeute (65 pCt. vom Gewicht des Aldehyds) zu wünschen liess. Der Körper ist ein farbloses, acetalähnlich riechendes Oel vom Sdp. 127—129° bei 22 mm Druck. Sein spec. Gewicht ist 1.576. Durch alkoholisches Kali wird er successive in das Acetal des Monobromacroleïns, $C_2H_2Br . CH(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 181—183°), und das des Propargylaldehyds, $CH \vdots C . CH(OC_2H_5)_2$ (Sdp. 140°), verwandelt.

$C_7H_{14}Br_2O_2$. Ber. C 28.97, H 4.83, Br 55.17.
Gef. » 28.13, » 4.86, » 55.10.

Besser (81 pCt.) ist die Ausbeute bei dem Dimethylacetal, $CH_2Br . CHBr . CH(OCH_3)_2$. Dasselbe siedet unter 15 mm Druck bei 108°.

$C_5H_{10}Br_2O_2$. Ber. Br 61.07. Gef. Br 61.97.

6. **Furfurol.** Das Diäthylacetal, $(C_4H_3O) . CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses Oel vom Sdp. 189—191° und dem spec. Gewicht 1.0075. Phenylhydrazin, welches sich mit Furfurol sofort bis zum Aufkochen erhitzt, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein. Die Ausbeute beträgt 135 pCt. vom Gewicht des Aldehyds.

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 63.53, H 8.23.
Gef. » 63.37, » 7.97.

7. **Benzaldehyd.** Ueber die Umwandlung in das Diäthylacetal ist schon oben berichtet.

8. **Cuminol.** Diäthyl- und Dimethyl-Acetal sind beide flüssig; das erste siedet bei 257—259° und hat das spec. Gewicht 0.9254; das zweite siedet bei 244—245°, sein spec. Gewicht ist 1.0633.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 12, 524.
[2]) Diese Berichte 30, 3056.

Diäthylacetal, $C_{14}H_{22}O_4$. Ber. C 75.67, H 9.91.
Gef. » 75.54, » 9.82.
Dimethylacetal, $C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.28.
Gef. » 73.92, » 9.54.

9. Metanitrobenzaldehyd. Die Ausbeute an Diäthylacetal betrug 119 pCt., an Dimethylacetal 104 pCt. vom Gewicht des Aldehyds. Gleich gute Ausbeuten wurden von Fischer und Giebe bei den Dimethylacetalen des Ortho- und Para-Nitrobenzaldehyds erzielt. Das Diäthylacetal ist ein schwachgelbes, etwas dickliches Oel, welches unter 21 mm Druck unzersetzt bei 178° siedet; sein spec. Gewicht ist 1.131.

$C_{11}H_{15}NO_4$. Ber. C 58.67, H 6.67, N 6.20.
Gef. » 58.24, 58.21, » 6.84, 6.70, » 6.50.

Das Dimethylacetal ist ebenfalls flüssig und siedet unter 19 mm Druck bei 162—164°. Spec. Gewicht 1.209.

$C_9H_{11}NO_4$. Ber. C 54.82, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 54.49, » 5.73, » 7.15.

10. Anisaldehyd. Diäthylacetal: farbloses Oel, Sdp. 261—263°, spec. Gewicht 0.9908.

$C_{12}H_{18}O_3$. Ber. C 68.57, H 8.57.
Gef. » 68.35, » 8.47.

Dimethylacetal: flüssig, Sdp. 249—250°, spec. Gewicht 1.079.

$C_{10}H_{14}O_3$. Ber. C 65.93, H 7.69.
Gef. » 65.94, » 7.53.

Die Ausbeuten betrugen 80 bezw. 90 pCt. vom Gewicht des Anisaldehyds.

11. Piperonal. Beide Acetale sind flüssig. Die Diäthylverbindung hat das spec. Gewicht 1.129 und siedet unter gewöhnlichem Druck bei 279—281°, unter 11 mm Druck bei 153—154°.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 63.99, » 7.04.

Das Dimethylacetal siedet bei 267—269°. Spec. Gewicht 1.206.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.25, » 6.16.

Die Ausbeute, auf den Aldehyd bezogen, betrug bei dem Diäthylacetal 70 pCt., bei dem Dimethylacetal 60 pCt. Fischer und Giebe erhielten von dem letzteren 35 pCt.

12. Zimmtaldehyd. — Beide Acetale, noch nicht bekannt, können mit ziemlich guter Ausbeute (80 pCt. von dem angewandten Zimmtaldehyd) durch Behandlung des Aldehyds mit Alkohol und salzsaurem Formimidoäther gewonnen werden. Beide sind flüssig und haben schwach zimmtartigen Geruch. Mit Phenylhydrazin erwärmen sie sich kaum und scheiden auch nach mehrstündigem Stehen nichts ab, wogegen Zimmtaldehyd mit Phenylhydrazin sofort unter starker Erhitzung zu dem Hydrazon erstarrt.

Das Diäthylacetal siedet unter 12 mm Druck bei 140—142°, unter gewöhnlichem Luftdruck bei 264—266° (F. b. 140° im Dampf; Zimmtaldehyd siedet unter denselben Bedingungen bei 247°). Das spez. Gewicht ist 0.981.

$C_{13}H_{18}O_2$. Ber. C 75.73, H 8.74.
Gef. » 76.18, » 8.58.

Das Dimethylacetal hat das spec. Gewicht 1.023 und siedet unter 11 mm Druck bei 125—127°.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.86.
Gef. » 74.20, » 8.21.

13. Monobromzimmtaldehyd[1]), $C_6H_5 . CH : CBr . COH$. — Die Acetalbildung erfolgt in diesem Falle sehr glatt; aus je 100 Theilen Monobromzimmtaldehyd wurden von dem Diäthylacetal 115 Theile und von dem Dimethylacetal 107 Theile erhalten. Beide Körper sind ölig und fast geruchlos. Diäthylacetal: Sdp. 170—171° bei 15 mm, spez. Gew. 1.266.

$C_{13}H_{17}BrO_2$. Ber. C 54.74, H 5.96, Br 28.07.
Gef. » 54.90, » 6.10, » 28.18.

Dimethylacetal: Sdp. 161—162° bei 15 mm; spez. Gewicht 1.358.

$C_{11}H_{13}BrO_2$. Ber. C 51.36, H 5.06, Br 31.13.
Gef. » 51.71, » 5.16, » 30.86.

Mit alkoholischem Kali erhitzt, gehen diese Körper in die entsprechenden Acetale des Phenylpropargylaldehyds über.

Nach dem hier Mitgetheilten kann wohl behauptet werden, dass von den beiden Verfahren meines das allgemeinere ist, indem es ausser den Aldehyden auch die Ketone umfasst. Ketonacetale werden nach der andern Methode nicht oder nur in kleiner Menge zu erhalten sein; die durch die Reaction erzeugte wässrige Salzsäure würde sie nicht bestehen lassen[2]). Ueberhaupt ersieht man leicht, dass mein Verfahren einen Rücklauf der Reaction ausschliesst, während das von Fischer und Giebe angewandte einen solchen zulässt. Um letzteres Verfahren zu verbessern, müsste also ein Mittel gefunden werden, welches dadurch, dass es das austretende Wasser bindet oder zersetzt, den Rücklauf der Umsetzung unterdrückt oder doch beschränkt.

Bei den aromatischen Aldehyden mit Ausnahme der nitrirten und chlorirten, also bei Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal, sind die von uns erhaltenen Ausbeuten durchschnittlich doppelt so gross als die von Fischer und Giebe gewonnenen. Gut sind sie auch

[1]) Formel nach Zincke und Hagen, diese Berichte 17, 1815.

[2]) Die Ketonacetale sind gegen verdünnte Mineralsäuren höchst unbeständig: von Wasser, das weniger, als $^1/_{100}$ pCt. Schwefelsäure enthält, wird das Diäthylacetal des Acetons beim Schütteln in wenigen Secunden klar gelöst, d. h. in Aceton und Alkohol zersetzt.

beim Furfurol und Zimmtaldehyd. Bei den Fettaldehyden hingegen kommen sie den von den anderen Forschern erhaltenen ungefähr gleich; hier und bei den chlorirten und nitrirten aromatischen Aldehyden und überhaupt in allen Fällen, wo die Ausbeute nicht unter ein gewisses Maass herabgeht, wird das andere Verfahren wegen seiner viel grösseren Einfachheit entschieden vorzuziehen sein. Auch steht wohl nichts im Wege, das Product der ersten Einwirkung nach vorheriger Entwässerung ein zweites und drittes Mal mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln und dadurch die Menge des Acetals zu vermehren. Bei dem Benzaldehyd dagegen, welcher bei dem Fischer-Giebe'schen Verfahren zu zwei Dritteln unverändert bleibt, sodass zu seiner nachherigen Fortschaffung ein grosses Quantum Hydroxylamin erforderlich ist, halte ich meine Methode für die empfehlenswerthere; die grössere Umständlichkeit des Verfahrens wird durch die fast quantitative Ausbeute reichlich aufgewogen.

Ueber die Ursache der wechselnden Ausbeute an Acetalen bei den einzelnen Aldehyden lassen sich zur Zeit nur Vermuthungen hegen. Nur als eine solche möchte ich die Ansicht äussern, dass von zwei Aldehyden derjenige die grössere Menge Acetal giebt, welchem die stärkere Säure entspricht. Die abnehmende Leichtigkeit der Acetalbildung beim Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd scheint hierfür zu sprechen, desgleichen der Umstand, dass chlorirte und nitrirte Benzaldehyde beträchtlich leichter, alkylirte Benzaldehyde hingegen wieder schwieriger reagiren, als der Benzaldehyd selbst.

In Kürze sei noch erwähnt, dass die Diäthylacetale des Acetaldehyds und des Benzaldehyds beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Druck eines der beiden Aethyle gegen Acetyl austauschen unter Bildung der Verbindungen $CH_3 . CH(OC_2H_5)(OCO . CH_3)$ und $C_6H_5 . CH(OC_2H_5)(OCO . CH_3)$. Der erste dieser Körper (Acetaldehyd-äthylacetat) wurde durch dreistündiges Erhitzen des gewöhnlichen Acetals mit einem Molekül Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° erhalten. Bei Destillation des vorher mit eiskalter Sodalösung gewaschenen und über Pottasche wieder getrockneten Reactionsproductes ging zunächst Essigester und dann ein Liquidum vom Sdp. 125—130° über. Da dieser Siedepunkt mit dem des Paraldehyds fast zusammenfiel und auch die Molekularformeln der beiden Körper dieselben sind, hatte die Analyse keinen Zweck; statt ihrer wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen:

2.6095 g, mit Wasser im Rohr bis zum Verschwinden des Oels erhitzt, erforderten zur Herstellung der Neutralität 18.5 ccm Normalnatronlauge. Bei Vorliegen der vermutheten Verbindung hätten 19.7 ccm verbraucht werden müssen.

Der Körper ist ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 0.941. Von kaltem Wasser wird er allmählich,

von kochendem rasch gelöst, indem er in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerfällt.

Zur Darstellung des Benzaldehyd-äthylacetats $C_6H_5 . CH(OC_2H_5)(OCO . CH_3)$, musste die Mischung nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° schliesslich noch einige Zeit auf 200° erhitzt werden. Bei nachfolgender Destillation ging fast alles bei 240—245° über; bei einer zweiten Rectification stellte sich der Siedepunkt ziemlich scharf auf 243—245° ein. Eine Analyse des farblosen und schwach aromatisch riechenden Oels zeigte, dass die vermuthete Verbindung, $C_{11}H_{14}O_3$, vorlag:

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.22.
Gef. » 68.36, » 7.27.

---

170. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von alkoholentziehenden Mitteln auf einige Acetale.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

[Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Markwald.]

Das Acetal des Acetessigesters, der Diäthoxybuttersäureester, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5$, wird nach einer früheren Mittheilung[1]) beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig in Alkohol und Aethoxycrotonsäureester zerlegt:

$$CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.COOC_2H_5 = CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Es war von Interesse festzustellen, ob eine Alkoholabspaltung in diesem Sinne auch bei anderen Acetalen möglich ist, ob also z. B. das gewöhnliche Acetal, $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, durch Entziehung von Alkohol in den zwar bekannten, aber bisher ziemlich schwer zugänglichen Vinyläthyläther verwandelt werden kann:

$$CH_3.CH(OC_2H_5)_2 = CH_2:CH(OC_2H_5) + C_2H_5.OH.$$

Uebergänge solcher Art lassen sich in der That ausführen, nur erfolgen sie durchgängig nicht so leicht wie bei den Acetalen der 1.3-Ketonsäureester, also nicht bei blosser Destillation; meist muss mit einem alkoholentziehenden Mittel erwärmt werden. Allerdings hat es längeren Suchens bedurft, das geeignete Mittel ausfindig zu machen. Musste es einerseits ein ziemlich energisch wirkendes Agens sein, etwa wie Phosphorsäureanhydrid, so verbot sich die Anwendung des letzteren, wie überhaupt aller sauren Agentien, durch die ausserordentliche Empfindlichkeit der Acetale, namentlich derjenigen der

[1]) Diese Berichte 29, 1006.

Ketone, gegen die stärkeren Säuren. Diese bilden aus den Acetalen die Ketone bezw. Aldehyde zurück und es werden in stürmisch und unglatt verlaufender Reaction nur die Condensationsproducte der letzteren erhalten. Vorzüglich geeignet aber erwiesen sich Mischungen von Phosphorsäureanhydrid mit tertiären Aminen, wie Pyridin oder Chinolin[1]); die vorhandene Base stumpft die entstehende Aethylphosphorsäure ab, und die Reaction gestaltet sich in Folge dessen zu einer ruhigen und oft kaum von Färbung begleiteten. In Fällen, wo die Alkoholabspaltung leichter erfolgt, habe ich mit gutem Erfolg auch Mischungen von Säurechloriden und tertiären Aminen angewandt; der austretende Alkohol setzt sich damit zu Säureestern und salzsauren Basen um. Siedete die entstehende Verbindung niedrig, so wurde aus leicht ersichtlichem Grunde Chinolin und Benzoylchlorid (gelegentlich auch Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid) genommen, bei hochsiedenden Verbindungen dagegen Pyridin und Acetylchlorid.

Im Folgenden beschreibe ich einige solche Reactionen, alle Details über die angeführten Körper einer späteren ausführlichen Mittheilung vorbehaltend.

1) Das Acetal des Brenztraubensäureesters, $CH_3.C(OC_2H_5)_2.COOC_2H_5$ siedet, gegensätzlich zum Acetal des Acetessigesters, ziemlich unzersetzt bei 190—191°. Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid führt es mit einer Ausbeute von ca. 80 pCt. der Theorie in den α-Aethoxyacrylsäureester, $CH_2:C(OC_2H_5).COOC_2H_5$, über, ein farbloses Liquidum vom Sdp. 180°, welches bei der Verseifung die schön krystallisirende α-Aethoxyacrylsäure, $CH_2:C(OC_2H_5).COOH$ (Schmp. 62°), giebt. Von der von Otto[2]) und von Merz[3]) beschriebenen, bei 110° schmelzenden »α-Aethoxyacrylsäure« halte ich es nach ihrer Bildung nicht für ausgeschlossen, dass sie β-Aethoxyacrylsäure, $CH(OC_2H_5):CH.COOH$, ist.

2) Das Acetal des Acetophenons, $C_6H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_3$, siedet, wenn rasch destillirt, bei 212—216°, zerfällt dabei aber zu einem gewissen Betrage in Alkohol und den Monoäthyläther, $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH_2$. Letzterer, ein farbloses Oel von angenehmem Kohlenwasserstoffgeruch und dem Sdp. 209—211°, kann glatt aus dem Acetal durch Behandlung mit Pyridin und Acetylchlorid erhalten werden. Die Nothwendigkeit des Zusatzes der Base und die Nichtanwendbarkeit saurer Agentien für die Alkoholabspaltung tritt hier besonders deutlich zu Tage, indem durch Acetylchlorid allein das Acetal unter stürmischem Aufkochen zu Triphenylbenzol condensirt wird.

[1]) Auch für die Abspaltung von Wasser aus organischen Verbindungen dürften diese Mischungen gut geeignet sein; Versuche darüber möchte ich mir vorbehalten.

[2]) Diese Berichte 23, 1108. [3]) Inauguraldissertation, Erlangen 1889.

3. Das Acetal des Acetons, $CH_3 . C(OC_2H_5)_2 . CH_3$ (Sdp. 114°), spaltet weder beim Destilliren, noch beim Ueberhitzen im Rohr Alkohol ab. Hingegen ergab Kochen mit Phosphorsäureanhydrid und Chinolin sogleich das gewünschte Resultat, indem aus 84 g des Acetals 45 g, also fast die berechnete Menge, von dem Monoäthyläther, $CH_3 . C(OC_2H_5) : CH_2$ (Sdp. 59—62°), erhalten wurden. — Der aus dem Dimethylacetal auf dieselbe Weise darstellbare Monomethyläther, $CH_3 . C(OCH_3) : CH_2$, siedet bei 38°.

4. Vinyläthyläther, $CH_2 : CH(OC_2H_5)$, aus dem gewöhnlichen Acetal. Die Alkoholabspaltung findet hier weniger leicht statt, als in den vorbeschriebenen Fällen; auch in dieser Hinsicht scheinen also die Aldehydacetale erheblich beständiger, als die Ketonacetale zu sein. Von 400 g Acetal, welche in 4 Portionen zu 100 g mit Chinolin und Phosphorsäureanhydrid längere Zeit gekocht wurden, blieben 200 g unverändert, das Uebrige hatte sich in 75 g Vinyläthyläther (Sdp. 35—36°) verwandelt. Nach erneuter Behandlung des zurückgewonnenen Acetals wurden im Ganzen 105 g reiner Vinyläthyläther erhalten. Wenn auch die Ausbeute zu wünschen lässt, so entschädigt dafür die Mühelosigkeit des Verfahrens und die Raschheit, mit welcher man sich nach ihm den in mehrfacher Hinsicht interessanten Aether verschaffen kann.

---

171. L. Claisen: Propargylaldehyd und Phenylpropargylaldehyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

[Eingeg. am 18. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.

Da Aldehyde mit dreifacher Kohlenstoffbindung meines Wissens noch nicht dargestellt worden sind, dürfte es interessiren zu erfahren, dass zwei solcher Aldehyde, der Propargylaldehyd, $CH : C . COH$, und der Phenylpropargylaldehyd, $C_6H_5 . C : C . COH$, sich ziemlich leicht aus Acroleïn bezw. Zimmtaldehyd erhalten lassen [1]). Das nächstliegende Verfahren, Behandlung der Dibromide des Acroleïns und des Zimmtaldehys mit alkoholischem Kali, konnte hier natürlich keine Anwendung finden; die Aldehydgruppe würde dabei in Mitleidenschaft gezogen worden sein. Wendet man aber statt der freien Bromaldehyde deren Acetale an, so ist die Aldehydgruppe gegen den Angriff der Alkalien geschützt, und es findet nur die beabsichtigte Abspaltung von Bromwasserstoff statt, z. B.:

$$CH_2Br . CHBr . CH(OC_2H_5)_2 = CH : C . CH(OC_2H_5)_2 + 2HBr.$$

---

[1]) Vergl. auch die frühere Mittheilung, diese Berichte 29, 2933.

Man erhält also die neuen Aldehyde zunächst als Acetale und kann aus den letzteren dann durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure die Aldehyde selbst gewinnen, z. B.:

$$CH:C.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O = CH:C.COH + 2C_2H_5.OH.$$

1. Propargylaldehyd. Das aus dem Acetal des Acroleïnbibromids [1]) durch Behandlung mit alkoholischem Kali leicht erhältliche Diäthylacetal des Propargylaldehyds, $CH:C.CH(OC_2H_5)_2$, ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, zugleich süsslich und campherartig riechendes Oel vom Sdp. 139—141°. Aus seiner alkoholischen Lösung wird durch ammoniakalisches Silbernitrat ein weisses, feinnadliges Silbersalz, $CAg:C.CH(OC_2H_5)_2$, gefällt, welches beim Erhitzen nur schwach explodirt. Das Dimethylacetal siedet bei 110°.

Der Propargylaldehyd selbst ist ein dünnflüssiges, in Wasser leicht lösliches und bei 59—61° siedendes Liquidum, welches Nase und Augen ebenso heftig oder noch stärker reizt, als Acroleïn. Mit Anilin verbindet er sich zu einem in heissem Wasser löslichen, krystallinischen Anilid, mit Hydrazin zu einem schön krystallisirenden gelben Hydrazon. Ammoniakalisches Silbernitrat bewirkt in seiner wässrigen Lösung eine weisse, ammoniakalisches Kupferchlorür eine orangefarbene Fällung.

2. Phenylpropargylaldehyd. Statt von dem wenig beständigen Zimmtaldehyd-Dibromid wird besser von dem Monobromzimmtaldehyd, $C_6H_5.CH = CBr.COH$, ausgegangen, welcher sich nach der Vorschrift von Zincke und Hagen [2]) leicht und reichlich aus gereinigtem Cassiaöl durch Bromirung erhalten lässt. Ueber sein Acetal, $C_6H_5.CH:CBr.CH(OC_2H_5)_2$, ist schon in der ersten Mittheilung berichtet worden. Mit alkoholischem Kali gekocht, wandelt sich letzteres in das Diäthylacetal des Phenylpropargylaldehyds, $C_6H_5.C:C.CH(OC_2H_5)_2$, um, ein farbloses Liquidum vom Sdp. 148° bei 14 mm. Dieses zersetzt man durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt den entstandenen freien Aldehyd mit Wasserdampf ab; zu seiner Reinigung kann die schwerlösliche Natriumbisulfitverbindung benutzt werden.

Phenylpropargylaldehyd ist ein farbloses Oel von an Zimmtaldehyd erinnerndem, aber viel durchdringenderem Geruche. Gegensätzlich zum Zimmtaldehyd kann er nur im Vacuum destillirt werden (Sdp. 118° bei 17 mm); unter gewöhnlichem Druck gekocht, zersetzt er sich mit reichlicher Entbindung von Kohlenoxydgas. Zahlreiche, meist schön krystallisirende Derivate des Aldehyds (Anilid, Hydrazon, Phenylhydrazon, Semicarbazon, Hydrocyanid u. s. w.), sowie einige Condensationsproducte (mit Aceton, Acetophenon und Ma-

[1]) Ueber diese Verbindung vergl. die ersten dieser drei Mittheilungen.

[2]) Diese Berichte 17, 1815.

lonsäure) hat Hr. Driessen dargestellt und wird über diese Abkömmlinge später berichtet werden.

Von erheblichem Interesse ist das Verhalten der vorbeschriebenen beiden Aldehyde gegen verdünnte wässrige Alkalien. In der wässrigen Lösung des Propargylaldehyds wird durch jeden zugefügten Tropfen Natronlauge ein starkes Aufbrausen von reinem Acetylengas bewirkt und in der Flüssigkeit ist nach beendeter Zersetzung nur ameisensaures Salz enthalten. Entsprechend wird Phenylpropargylaldehyd durch Schütteln mit wässrigem Natron glattauf in Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten. Diese schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Spaltungen können einigermaassen mit dem bekannten Zerfall des Chlorals durch Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz verglichen werden:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} Cl_3 \\ C \\ COH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ ONa \end{array} = \begin{array}{c} Cl_3 \\ CH \\ COH.ONa. \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} CH \\ C \\ COH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ ONa \end{array} = \begin{array}{c} CH \\ CH \\ COH.ONa. \end{array}$$

Die Versuche, über welche ich im Vorstehenden berichtet habe, sind auf meine Veranlassung von den HHrn. Levy und Driessen ausgeführt worden. Das Studium des Gegenstandes wird fortgesetzt.

---

172. L. Claisen: Notiz über eine neue Bildungsweise der organischen Säurecyanide.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Mehrfach habe ich in der letzten Zeit darauf hingewiesen[1]), dass es zweckmässig ist, bei der Acylirung von organischen Verbindungen (Alkoholen, Phenolen, Aminen, Ketonsäureestern, Diketonen u. s. w.) vermittelst Acylchloriden Substanzen zuzufügen, welche die austretende Salzsäure binden. Als besonders geeignet für diesen Zweck empfahl ich trockne Alkalicarbonate und die tertiären organischen Basen, wie Chinolin, Pyridin und Dimethylanilin.

---

[1]) Diese Berichte 27, 3182; Ann. d. Chem. 291, 61 und 106, 297, 64 und 67. Soviel mir erinnerlich, sind die tertiären Basen schon von Anderen als salzsäureentziehende Mittel angewandt worden; leider ist mir jetzt in den Ferien die Literatur nicht zur Hand.

Es schien mir von Interesse festzustellen, ob auch die Blausäure unter solchen Bedingungen direct acylirt werden kann:

$$R.CO.Cl + H.CN = R.CO.CN + HCl.$$

Dies würde für die Darstellung der Säurecyanide ein bequemeres Verfahren sein, als das bisherige, bei welchem man Säurechloride auf die Schwermetallsalze der Blausäure (namentlich Silber- und Quecksilber-Cyanid) einwirken liess. Diese frühere Methode ist theuer, sie ist auch umständlich in den nicht seltenen Fällen, wo man zur Herbeiführung der Umsetzung im geschlossenen Rohr erhitzen muss, und endlich sind die Ausbeuten, welche sie gewährt, oft recht mangelhaft. Diesen Unbequemlichkeiten ist es wohl zuzuschreiben, dass die vor etwa 20 Jahren von mir aufgefundene Synthese der α-Ketonsäuren aus den Säurecyaniden bisher nur geringe Verallgemeinerung gefunden hat.

Es war mir deshalb erfreulich zu finden, dass beim Zusammenmischen von Blausäure, Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Verdünnung reichlich und schon in der Kälte Benzoylcyanid gebildet wird:

$$C_6H_5.CO.Cl + H.CN + C_5H_5N = C_6H_5.CO.CN + C_5H_5N.HCl.$$

Gleich bei dem ersten Versuche wurden aus 42 g absoluter Blausäure 133 g Benzoylcyanid erhalten, ausserdem noch 55 g von einer schön krystallisirenden Verbindung, welche sich durch Analyse und Schmelzpunkt (95°) als das kürzlich von Wache[1]) entdeckte Dibenzoyldicyanid erwies.

Bei diesem Versuche wurde das Pyridin der ätherischen Lösung von Blausäure und Benzoylchlorid langsam zugefügt. Verfuhr man umgekehrt, vermischte man also die Blausäure zuerst mit dem Pyridin, sodass letzteres von Beginn der Reaction an vorwaltete, und gab das Säurechlorid zuletzt zu, so wurde fast nur das dimere Cyanid erzeugt.

Ich glaube, dass diese Methode sich auch für andere Säurecyanide gut bewähren wird und möchte weitere Versuche darüber mir vorbehalten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 260.

173. E. Knoevenagel und W. Ruschhaupt: Synthesen in der Pyridinreihe.

(3. Mittheilung)[1].

Ueber einige acetylirte Pyridine und Dihydropyridine.

(Eingegangen am 22. April.)

Die nachfolgenden Versuche sind als Vorarbeiten zur Gewinnung ringförmiger Körper mit sogen. brückenartiger Atomverkettung unternommen worden, in welchen ein Pyridinring mit einem hydrirten Benzolring in Para- oder Meta-Stellung verbunden ist. Es schien uns möglich, dass aus acetylirten und diacetylirten Hydropyridinen ähnliche Verbindungen entstehen, wie sie nach Merling's Auffassung in den Tropinbasen und nach Ciamician und Silber[2] in den Granatanin-basen vorliegen. Die Versuche, zu diesem letzten, bisher noch unerreichten Ziele zu gelangen, werden von dem Einen von uns noch fortgeführt.

Ueber die Gewinnung der zum grössten Theil noch nicht bekannten Ausgangsmaterialien sei indessen jetzt schon Mittheilung gemacht, um in der angedeuteten Richtung ungestört weiter arbeiten zu können.

Vor einiger Zeit stellten Claisen[3] aus Methenylbisacetylaceton durch Einwirkung von Ammoniak Diacetyllutidin und Scholtz[4] aus dem Methylenbisacetylaceton[5] durch Einwirkung von Ammoniak Dihydroacetyllutidin dar, welches er durch Dehydrirung ebenfalls in Diacetyllutidin überführte.

Scholtz führt in seiner Mittheilung auch die übrigen bekannt gewordenen Methoden zur Gewinnung von Pyridylketonen auf, denen wir nur noch die von C. Beyer bewerkstelligte Synthese des β-Benzoylcollidinmonocarbonsäureesters[6] hinzufügen. Beyer erhielt aus Aethylidenacetessigester und Amidobenzoylaceton in Erweiterung der Hantzsch'schen Dihydropyridinsynthese[7] zunächst β-Benzoyldihydrocollidinmonocarbonsäureester, welchen er durch Dehydrirung in den oben erwähnten Phenylpyridylketoncarbonsäureester überführte.

[1] 1. und 2. Mittheilung, diese Berichte 31, 761 u. 767.

[2] Diese Berichte 29, 481. [3] Ann. d. Chem. 297, 71.

[4] Diese Berichte 30, 2295.

[5] Das Methylenbisacetylaceton, welches Scholtz durch Condensation von Formaldehyd und Acetylaceton mittels Piperidin als syrupdicke wasserhelle Flüssigkeit erhielt, wurde auch von dem Einen von uns vor längerer Zeit bereits dargestellt. Es ist in reinem Zustande ein fester, aus Wasser krystallisirbarer Körper vom Schmp. 87—88°, der später im Zusammenhange mit anderen Condensationen von Acetylaceton mit Aldehyden durch organische Basen genauer beschrieben werden soll.

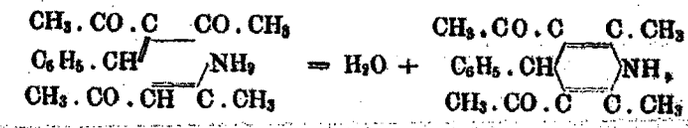
[6] Diese Berichte 24, 1662.

[7] Vergl. dazu auch E. Knoevenagel, diese Berichte 31, 738.

Dadurch zeigte C. Beyer einen Weg, auf welchem eine grössere Zahl acidylirter Pyridine gewonnen werden kann, und auf welchem auch wir die im Folgenden beschriebenen Körper darstellten, obwohl hierzu in den meisten Fällen — wenigstens so weit es sich um symmetrisch substituirte Pyridine handelte — auch der Weg über die 1.5-Diketone eingeschlagen werden konnte.

β-β_1-Diacetyl-γ-phenyldihydrolutidin.

Der Körper wurde durch Einwirkung von Benzalacetylaceton auf Amidoacetylaceton dargestellt.



Das dazu erforderliche Amidoacetylaceton wurde nach den Angaben von Combes [1]) dargestellt, das Benzalacetylaceton nach denen von E. Knoevenagel und Werner [2]).

Wurden Aminoacetylaceton und Benzalacetylaceton in molekularem Verhältniss zusammengebracht, so trat bei Zimmertemperatur keine bemerkbare Reaction ein, wohl aber bei etwa zweistündigem Erwärmen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Die Masse röthete sich, wurde dick und schied Wasser aus; beim Erkalten erstarrte sie zu einem gelblich rothen Krystallkuchen. Krystallisirt man die Verbindung aus Alkohol um, so erhält man gelbe, harte Krystalle, die bei 180° schmelzen. Im Vacuum siedet der Körper unzersetzt zwischen 225—235° unter 25 mm Druck; das Destillat stellt nach dem Erkalten eine glasige Masse dar, die auf Zusatz von Aether krystallinisch wird und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wieder bei 180° schmilzt.

$C_{17}H_{19}O_2N$.	Ber. C 75.83,	H 7.06,	N 5.20.
	Gef. » 75.94, 75.73, 75.91,	» 7.13, 7.12, 6.83,	» 5.17.

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, kaum löslich in Benzol und Aether. In heissem Wasser löst er sich schwer und fällt beim Erkalten körnig wieder aus. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst er sich schlecht, etwas besser in concentrirter Schwefelsäure.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 920.

[2]) Ann. d. Chem. **281**, 80 und Werner, Diss. Heidelberg 1894.

Nebenher wurde es aber auch durch Condensation von Benzaldehyd und Acetylaceton mittels Piperidin gewonnen. Vergl. dazu diese Berichte **29**, 172 u. **31**, 730.

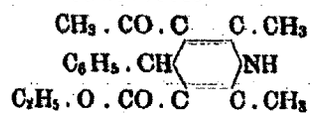
β-β_1-Diacetyl-γ-phenyllutidin.

Erwärmt man das Dihydroacetylphenyllutidin mit verdünnter Salpetersäure gelinde, so wird es bei etwa 60—70° dehydrirt; die Lösung färbt sich braun unter Entwickelung rother Dämpfe. Beim Versetzen mit verdünntem Alkali fällt das β-β_1-Diacetyl-γ-phenyllutidin aus der sich dunkelfärbenden Flüssigkeit als weisses Pulver.

Auch salpetrige Säure wirkt in alkoholischer Lösung in der Wärme dehydrirend; aber erst bei längerem Kochen und andauerndem Einleiten von salpetriger Säure wird die Reaction vollständig.

Der dehydrirte Körper unterscheidet sich von dem Dihydroproduct durch seine völlig weisse Farbe und seine leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren. Er schmilzt bei 188°.

β-Acetyl-γ-phenyldihydrolutidin-β_1-monocarbonsäureester.



Dieser Körper wurde auf zweierlei Weise erhalten: erstens durch Einwirkung von Benzalacetessigester auf Aminoacetylaceton und zweitens aus Benzalacetylaceton und β-Amidocrotonester.

1. Erhitzt man Benzalacetessigester und Aminoacetylaceton in molekularen Mengen 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich Wasser ab und die röthlich gewordene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem festen Krystallbrei. Der Körper schmilzt im rohen Zustande bei 157°. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle, die bei 167° schmelzen.

2. Erhitzt man ein molekulares Gemenge von Benzalacetylaceton und β-Aminocrotonester 1—2 Stunden auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch nach dem Erkalten krystallinisch. Der gewonnene Körper ist identisch mit dem unter 1. erhaltenen; er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls bei 167°.

Der Acetylphenyldihydrolutidincarbonsäureester siedet bei 25—30 mm fast unzersetzt zwischen 210—230°; das Destillat erstarrt amorph, geht aber beim Verreiben mit Aether in den krystallinischen Zustand über und schmilzt nach dem Umkrystallisiren wieder bei 167°.

Der Körper ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in in Aether und Benzol, ziemlich löslich in heissem Wasser bei anhaltendem Kochen, leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Alkohol. In Säuren löst er sich schwer. Gegen Alkalien ist

er ziemlich beständig. Der Körper ist stickstoffhaltig. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

$C_{18}H_{21}O_3N$. Ber. C 72.24, H 7.02,
Gef. » 71.70, 72.10, 72.02, » 7.00, 6.70, 7.00.

β-Acetyl-γ-phenyllutidin-β_1-monocarbonsäureester.

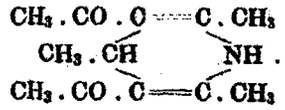
Wird der eben beschriebene Körper in sehr verdünnter Salpetersäure aufgeschlämmt und schwach erwärmt (nicht über 40°), so tritt bald Reaction ein. Von harzigen Producten filtrirt man ab und fällt den dehydrirten Körper durch verdünnte Natronlauge aus. Es wurde ein Oel erhalten, welches mit Chloroform aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten der getrockneten Chloroformlösung hinterbleibt ein zähes, rothes Oel, das beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Das Rohproduct schmilzt nach dem Waschen mit Aether bei 140° und scheint durch nitrirte und oxydirte Nebenproducte stark verunreinigt zu sein. Aus Lösungsmitteln scheidet es sich stets ölig ab. Wird es wiederholt in heissem Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich zunächst abscheidende Oel abgegossen, und die alkoholische Lösung stark mit Wasser verdünnt, so erhält man im Gegensatz zu dem gelben Ausgangsmaterial einen weissen Körper in geringer Ausbeute, der bei 85—86° schmilzt. Günstigere Bedingungen zur Dehydrirung müssen noch ausprobirt werden.

Der Körper ist in Säuren äusserst leicht löslich. In Ligroïn und Aether ist er fast unlöslich; in Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol leicht, in heissem Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab für einen Acetylphenyllutidinmonocarbonsäureester stimmende Zahlen.

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. C 72.73, H 6.40.
Gef. » 72.43, » 6.60.

β-β_1-Diacetyldihydrocollidin,



Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Aethylidenacetylaceton auf Aminoacetylaceton. Das dazu erforderliche Aethylidenacetylaceton, über welches wir in der Literatur keine Angaben vorfanden, sei zunächst beschrieben.

Aethylidenacetylaceton. Versuche, den Körper aus Acetaldehyd und Acetylaceton durch Condensation mittels Piperidin zu bereiten, haben bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben. Es bildete sich wohl eine geringe Menge des Körpers, aber der Hauptsache nach fand selbst in starker Kältemischung Vereinigung von

einem Molekül Acetaldehyd mit zwei Molekülen Acetylaceton zum Aethylidenbisacetylaceton statt, über welches später berichtet werden soll.

Auch durch Condensation mit Salzsäure, nach Claisen's Verfahren, wollte die Gewinnung des Aethylidenacetylacetons zunächst nicht gelingen. Auch bei niedrigen Temperaturen fand stets Verharzung statt. Erst als die Mischung gleicher Moleküle Acetylaceton und Acetaldehyd mit viel Chloroform verdünnt, und die Salzsäure bei 0° nur etwa eine halbe Stunde lang eingeleitet wurde, nahm die Reaction besseren Verlauf. Ein Theil des Chloroforms und der Salzsäure wurden darauf bei 0° im Vacuum entfernt. Schüttelt man alsdann die zurückbleibende Chloroformlösung mit Soda kräftig durch, und vertreibt, nach dem Trocknen der Chloroformlösung, das Chloroform im Vacuum, so bleibt eine helle Flüssigkeit zurück, welche im Vacuum

unter 10 mm Druck bei 87°
» 13 » » » 92°
» 18 » » » 97°

siedet.

Das Aethylidenacetylaceton besitzt einen stechenden Geruch, der aber nicht so stark ist wie beim Aethylidenacetessigester. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, da der Körper hinreichend gekennzeichnet wird, durch das aus ihm gewonnene

β-β_1-Diacetyldihydrocollidin.

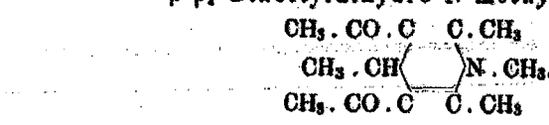
Mischt man molekulare Mengen Aethylidenacetylaceton und Aminoacetylaceton, so findet Wasserabscheidung unter Erwärmung statt, wobei die helle Farbe in gelbroth umschlägt. Beim Erkalten entsteht ein fester Krystallkuchen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Krystalle vom Schmp. 152°. Der Körper destillirt im Vacuum unter 20 mm Druck ziemlich unzersetzt bei 220—230° als zähes, gelbrothes Oel, das erst beim Verreiben mit Aether wieder erstarrt.

Der Körper ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether. In heissem Wasser löst er sich schwer und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen Nadeln. Er ist in Chloroform und kaltem Alkohol löslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich.

Der Körper ist stickstoffhaltig. In Säuren löst er sich schwer, hat also, wie die Dihydropyridinderivate im Allgemeinen, nur schwach basischen Charakter.

$C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. C 69.56, H 8.20.
Gef. » 69.73, 69.00, 69.26, » 8.10, 8.14, 8.36.

β-β₁-Diacetyldihydro-*N*-methylcollidin,



C. Beyer[1]) zeigte, dass ein am Stickstoff methylirtes Dihydropyridinderivat bei der Einwirkung von Methylamidobenzoylaceton auf Aethylidenacetessigester entsteht.

In analoger Weise gewannen wir das β-β₁-Diacetyldihydro-*N*-methylcollidin aus Methylamidoacetylaceton und Aethylidenacetessigester.

Da wir über das Methylamidoacetylaceton keine Angaben in der Literatur fanden, möge seine Beschreibung hier Platz greifen.

Das Methylamidoacetylaceton wurde gewonnen durch Zusammenbringen einer wässrigen 33-procentigen Lösung von Methylamin mit der berechneten Menge Acetylaceton. Beim Mischen fand starke Erwärmung statt, welche später auf dem Wasserbade noch unterstützt wurde. Das abgeschiedene Wasser wurde von dem Oel getrennt. Das rückständige Oel ging bei gewöhnlichem Druck bei 200° über und erstarrte zu prächtigen Tafeln, die bei 45° schmolzen.

β-β₁-Diacetyldihydro-*N*-methylcollidin. Bringt man molekulare Mengen Methylamidoacetylaceton und Aethylidenacetylaceton zusammen, so findet unter starker Wärmeentwickelung sofort Vereinigung beider unter Wasseraustritt statt. Nach kurzer Zeit erstarrt alles zu einem grünlich-gelben Krystallbrei. Die Löslichkeit ist fast dieselbe wie bei dem schon von Beyer dargestellten β-Acetyldihydrocollidin-β₁-monocarbonsäureester. In Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Aether ist das Product fast völlig unlöslich, in Chloroform und Alkohol leicht löslich und in heissem Wasser löslich. Der Körper schmilzt im rohen Zustande bei 98°. Durch Umkrystallisiren erhält man grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 118°. Das Diacetyldihydrocollidin schmilzt bei 152°. Durch den Eintritt der Methylgruppe ist also der Schmelzpunkt erniedrigt.

$C_{13}H_{19}O_2N$.	Ber. C 70.59,	H 8.63,	N 6.36.
	Gef. » 70.26, 70.68,	» 8.53, 8.70,	» 6.45, 6.87.

Einwirkung von Alkalien auf acetylirte Dihydropyridine.

Die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Diacetyldihydropyridine sind 1-5-Diketone. Es erschien daher möglich, dass sie unter dem Einfluss von Wasser abspaltenden Mitteln die für 1-5-Diketone allgemeine Reaction der Cyclohexenon-Ringschliessung unter Wasseraustritt zeigen würden, wobei Körper entstehen müssten, welche

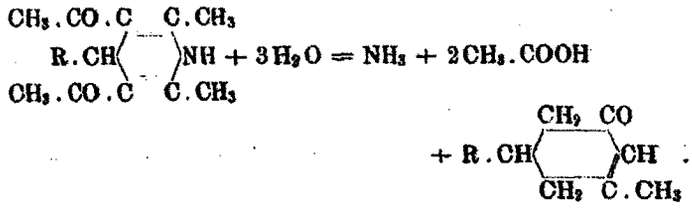
[1]) Diese Berichte 24, 1662.

einen Hydropyridinring von einem Cyclohexenonring in *m*-Stellung überbrückt enthielten.

Wir prüften diese Möglichkeit zunächst durch Einwirkung von Alkalien, konnten bisher indess nichts ermitteln, was auf die gewünschte Reaction schliessen liesse.

Dagegen beobachteten wir ein anderes eigenartiges Verhalten dieser Körper gegen Kalilauge, welches uns zu einem näheren Studium veranlasste. Es zeigte sich nämlich, dass beim Kochen mit Alkalien die Acetyle unter Aufnahme von Wasser ebenso leicht eliminirt werden wie Carboxäthyle. Aehnliche Abspaltung der Acetyle hatte der Eine von uns gemeinschaftlich mit R. Werner[1]) früher schon bei stickstofffreien Verbindungen, nämlich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Benzylidenbisacetylaceton beobachtet. Bei den Acetyldihydropyridinen findet die Abspaltung der Acetyle — soweit die bisherigen Versuche schliessen lassen — schwerer statt, wenn ihre alphylirten, und leichter, wenn ihre alkylirten Derivate mit Alkalien behandelt werden.

Je nach der Concentration der Alkalien gehen dabei — abgesehen von der Abspaltung der Acetyle — zwei verschiedene Processe vor sich. Arbeitet man mit verdünnten Alkalien, so erhält man, unter Entwickelung von Ammoniak, Cyclohexenone,



ähnlich wie nach Hantzsch[2]) aus Dihydrocollidindicarbonsäureester durch Salzsäure Dimethylcyclohexenon entsteht.

Je concentrirter das Alkali ist, mit dem man kocht, desto mehr tritt die Ammoniakabspaltung zurück, während die Eliminirung der Acetyle nach wie vor stattfindet[3]).

Diacetylphenyldihydrolutidin und ebenso Acetylphenyldihydrolutidincarbonsäureester werden beim Kochen mit

---

[1]) Ann. d. Chem. 281, 84.

[2]) Ann. d. Chem. 215, 1. Vergl. auch Knoevenagel, daselbst 281. 113.

[3]) Nach diesem Ergebniss erschien es möglich, dass auch der Dihydrocollidindicarbonsäureester mit concentrirten Alkalien kein Ammoniak entwickeln, sondern unter Abspaltung der Carboxäthyle Dihydrocollidin liefern würde. Ueber Versuche, welche Hr. Dr. med. O. Cohnheim in dieser Richtung anstellte, vergl. die folgende Abhandlung. Kn.

10-procentigen Alkalien nicht angegriffen. 50-procentige Natronlauge bildete aber in geringer Menge unter Ammoniakentwickelung Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenon, welches durch seinen Siedepunkt mit dem früher auf anderem Wege erhaltenen Producte[1]) identificirt wurde.

Diacetyldihydrocollidin und Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester gaben beim Kochen mit 10-procentiger Natronlauge oder Kalilauge während 4 Stunden unter Ammoniakentwickelung und Abspaltung der Acetyle bezw. Carboxäthyle Dimethyl-1-3-cyclohexenon-5.

Die Einwirkung stärkerer Alkalien wurde bisher nur beim Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester studirt.

Wurde dieser Ester mit 20-procentiger, anstatt 10-procentiger, Kalilauge gekocht, so wurde der Hauptmenge nach zwar auch Dimethylcyclohexenon gebildet, nebenher entstand aber noch ein anderer Körper, auf den wir aufmerksam wurden, als derselbe bei der Wasserdampfdestillation im Kühlrohr erstarrte.

Dieser Körper entstand in noch besserer Ausbeute bei Anwendung stärkerer Akalien.

Er wurde schliesslich in folgender Weise dargestellt: Der Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester wurde mit 40-procentiger Natronlauge etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde durch Abdestilliren die Lauge concentrirt, wobei ein Theil des Körpers mit den Wasserdämpfen bereits überging. Sobald die Concentrirung soweit getrieben ist, dass die Masse zu schäumen anfängt, wird der Rest des gebildeten Körpers mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt. Aus dem wässrigen Destillat krystallisirte die entstandene Verbindung in feinen glänzenden Blättchen. Der Körper destillirte im Vacuum unzersetzt bei 15 mm Druck zwischen 150° und 160° (die grösste Menge zwischen 155° und 160°) und schmolz nach dem Erstarren bei 86°, während der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung bei 82—83° lag.

Die Ausbeute an diesem Körper betrug bei der oben angegebenen Arbeitsweise im Durchschnitt 35—40 pCt., im günstigsten Falle 50 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial, wenn 10 — 12 g des Ausgangskörpers auf einmal verarbeitet wurden.

In Aether und Chloroform ist er leicht löslich. In Alkohol ist er in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht löslich. In heissem Wasser ist er etwas löslich.

Besonders im rohen Zustande ist er unbeständig und verwandelt sich beim Stehen an der Luft in ein Oel. Unter Wasser lässt er sich längere Zeit und im zugeschmolzenen Rohre beliebig lange aufbewahren. Nach dem Umkrystallisiren und nach dem Destilliren war

---

[1]) Ann. d. Chem. 281, 84.

er etwas beständiger, bot aber seiner Unbeständigkeit wegen bei der Analyse immer noch Schwierigkeiten. Aus seiner, dem Grade der Reinigung nach, wechselnden Beständigkeit und auch aus den Analysenresultaten muss geschlossen werden, dass ein Gemenge verschiedener Verbindungen vorlag.

Die Analysen des destillirten Productes (Schmp. 86°) ergaben: C 69.10, 67.51, 69.16, 67.60, H 8.83, 8.80, 8.64, 8.55, N 7.51, 6.10.

Nach seiner Löslichkeit, seinem Schmelzpunkt und einem Theil der ausgeführten Analysen drängt sich die Vermuthung auf, dass in ihm ein mit wenig anderen Producten verunreinigter Dihydrocollidinmonocarbonester vorliegt, welcher gemäss der später ausgeführten Arbeit von Cohnheim [1]) auch aus Dihydrocollidindicarbonsäureester erhalten wird, in reinem Zustande bei 89—90° schmilzt und die Zusammensetzung besitzt.

$C_{11}H_{17}O_2N$. Ber. C 67.69, H 8.71, N 7.18.

Weiteren Untersuchungen bleibt der sichere Nachweis der Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Verbindungen vorbehalten. Dabei wird besonderes Augenmerk auch auf die Nebenproducte zu richten sein, welche die leichte Zersetzlichkeit und andere geringe Abweichungen in den Eigenschaften der hier gewonnenen Verbindung gegenüber dem von Cohnheim dargestellten Dihydrocollidinmonocarbonsäureester bedingen, welcher im reinen Zustande durchaus luftbeständig ist.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

---

174. O. Cohnheim: Ueber die Einwirkung concentrirter Alkalien auf Dihydrocollidindicarbonsäureester.

(Eingegangen am 22. April.)

Der Dihydrocollidindicarbonsäureester wurde schon von seinem Entdecker abgebaut [2]). Dabei wurden einmal dehydrirte Producte (Collidindicarbonsäureester und Collidin), ferner in geringen Mengen Dihydrocollidin und endlich ein stickstofffreies Keton erhalten. Den stickstofffreien Körper identificirte E. Knoevenagel mit dem unterdessen auf anderem Wege gewonnenen Dimethylcyclohexenon [3]). Später erhielten Knoevenagel und Ruschhaupt [4]) durch Kochen mit 10-procentigen Alkalien aus Diacetyldihydrocollidin und Acetyldi-

---

[1]) Vergl. die folgende Abhandlung.

[2]) A. Hantzsch, Ann. d. Chem. 215, 1.

[3]) Ann. d. Chem. 281, 25.

[4]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

hydrocollidinmonocarbonsäureester unter Abspaltung von Ammoniak dasselbe Dimethylcyclohexenon.

Als indessen concentrirtere Alkalien angewandt wurden, konnte aus dem Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester ein Körper von starken basischen Eigenschaften erhalten werden, dessen Constitution noch nicht sicher ermittelt wurde, der aber möglicher Weise mit dem von mir weiter unten beschriebenen Dihydrocollidinmonocarbonsäureester identisch ist.

Es lag nun nahe, die beobachtete gegensätzliche Wirkung zwischen verdünnten und concentrirten Alkalien auch auf andere acetylirte und carboxäthylirte Dihydropyridinderivate auszudehnen. Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Prof. Knoevenagel die Einwirkung starker Kalilauge auf den Dihydrocollidindicarbonsäureester studirt. Dabei ging ich von der Hoffnung aus, dass es gelingen würde, das von Hantzsch nur in geringer Menge und zweifelhafter Reinheit gewonnene Dihydrocollidin in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, eine Hoffnung, die indessen nur theilweise in Erfüllung ging.

Der dazu erforderliche Dihydrocollidindicarbonsäureester wurde nach Hantzsch's Angaben[1]) gewonnen, aus Alkohol umkrystallisirt und in einem geräumigen Kolben mit der etwa fünffachen Menge starker Kalilauge (60—75 pCt.) auf dem Sandbade erhitzt. Die gebildeten Reactionsproducte wurden sofort durch einen absteigenden Kühler abdestillirt, und wenn das Reactionsgemisch sich dabei allzu sehr concentrirte, aus einem Tropftrichter Wasser zutropfen gelassen. Es ging eine anfangs klare, später milchige Flüssigkeit über, die nach Alkohol und schwach nach Ammoniak roch. Nach kurzer Zeit schied sich aus ihr ein dickes Oel ab, das im Verlauf von einigen Stunden bis zu einem Tage zu einer erst weichen, dann festen Masse erstarrte. Die Ausbeute betrug 20—25 pCt. des Ausgangsmaterials. Diese Masse wurde durch Absaugen vom Wasser befreit und der Destillation im Vacuum unterworfen. Dabei ging erst eine kleine Menge einer dünnen Flüssigkeit zwischen 90 und 100° bei 15 mm Druck über. Die Hauptmasse destillirte zwischen 130 und 170° als dickes Oel, das in der Vorlage sofort erstarrte. Endlich waren noch wechselnde Mengen höher siedender Producte vorhanden, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt und ihre charakteristische blaue Fluorescenz als unverändertes Ausgangsmaterial sich erwiesen.

Die grösste, mittlere Fraction wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei nur die zwischen 140 und 160° übergehenden Antheile gesammelt und aus wenig heissem Ligroïn umkrystallisirt

[1]) Ann. d. Chem. 215, 1.

wurden. Man erhält dabei eine voluminöse, schwach gelblich gefärbte Krystallmasse.

Der Körper schmilzt ziemlich scharf bei 89—90°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Ligroïn. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salzsäure, um bei mässigem Verdünnen wieder auszufallen. Permanganatlösung wird von ihm in der Kälte schnell reducirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist der Körper haltbar; in weniger reinem Zustande zerfliesst er an der Luft zu einem Oel. Die Analyse giebt Zahlen, die für einen Dihydrocollidinmonocarbonsäureester sprechen.

$C_{11}H_{17}NO_2$.	Ber. C 67.69,	H 8.71,	N 7.18.
	Gef. » 67.34, 67.39,	» 8.26, —	» 7.32, 7.23.

Was nun die niedriger siedenden Destillationsproducte anlangt, so stellte sich heraus, dass man es mit einem Gemenge zweier Körper zu thun hatte. Schüttelte man die ätherische Lösung mit Salzsäure, so ging ein basischer Körper in diese über, aus dem Aether aber konnte ein Product gewonnen werden, das durch seinen charakteristischen Geruch und seinen Siedepunkt (208—210°) als Dimethylcyclohexenon erkannt wurde.

Die in Salzsäure löslichen basischen Antheile waren dagegen nur in so geringer Menge entstanden, dass weitere Versuche angestellt wurden, um zu einer besseren Ausbeute zu gelangen. Bei den hierauf gerichteten Versuchen wurde der Dicarbonsäureester wieder in der beschriebenen Weise mit Alkali erhitzt, zwischen dem Kolben aber und dem Kühler ein Steigrohr von etwa 60 cm Länge eingeschaltet, um nur die leichtest flüchtigen Bestandtheile übergehen zu lassen. Das nach mehrstündigem Erhitzen gewonnene, stark alkalische Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und Wasserdampf eingeleitet, wobei die nichtbasischen Producte, Alkohol und Cyclohexenon, übergehen. Dann wurde wieder alkalisch gemacht und von neuem Wasserdampf eingeleitet, wobei die leicht flüchtige Base mit den ersten Antheilen übergeht. Aus dem Destillat wurde die Base durch Eintragen von Aetzkali abgeschieden, die letzten Mengen mit Aether aufgenommen, der Aether verdampft, und das gewonnene Product destillirt.

Ich erhielt so, freilich nur in sehr schlechter Ausbeute (aus 100 g Ausgangsmaterial nur ca. 2 ccm), ein nahezu wasserhelles, dünnflüssiges Oel von einem an Collidin erinnernden, etwas schärferen Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 165—166°. Das Oel löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt in Nädelchen das salzsaure Salz einer Base, dessen Analyse auf die Zusammensetzung $C_8H_{13}N, HCl$ weist.

Ber. Cl 22.26. Gef. Cl 22.54.

Es ist also offenbar hierbei Dihydrocollidin entstanden. Dasselbe ist in der etwa 10-fachen Menge Wasser löslich. Es fällt, wie Hantzsch auch von seinem Dihydrocollidin angiebt, Zinksalze, Nickelsalze und Eisensalze in der Kälte, Magnesiasalze beim Erwärmen. Permanganatlösung wird bei Gegenwart von etwas Soda in der Kälte leicht reducirt.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid ein orangefarbenes Doppelsalz, das sich über 210° zersetzt. Mit Goldchlorid entsteht zunächst ein Oel, das nach 1—2 Minuten zu gelben Kryställchen erstarrt, die bei 52° schmelzen. Das Goldchloriddoppelsalz des Collidins schmilzt bei 112—113°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz ist in Wasser leicht löslich; das entsprechende Doppelsalz des Collidins ist schwer löslich und schmilzt bei 155°.

Das Verhalten der Base gegen Magnesialösungen, sowie das Gold- und das Quecksilberchlorid-Doppelsalz unterscheiden sie von dem Collidin; das Verhalten gegen Permanganatlösung beweist, dass es sich thatsächlich um einen hydrirten Körper handelt. Daneben scheint freilich auch, vielleicht durch gleichzeitig oxydirende Wirkung der starken Kalilauge, etwas Collidin entstanden zu sein; denn es gelingt aus dem Nachlauf der Base, das durch seine Schwerlöslichkeit und seinen Schmelzpunkt charakterisirte Quecksilberchloriddoppelsalz des Collidins (Schmp. 155—156°) zu erhalten. Zur Trennung des Dihydrocollidins vom Collidin würde sich, falls man grössere Mengen zur Verfügung hat, das verschiedene Verhalten gegen Magnesialösungen, sowie die verschiedene Löslichkeit der Quecksilberchloriddoppelsalze empfehlen.

Die Einwirkung starker Kalilauge auf den Dihydrocollidindicar-

Eine gewisse Menge des Ausgangsmaterials endlich wird auch nach mehrstündiger Einwirkung unverändert wiedergefunden, während Verharzung kaum eintritt.

Barythydrat scheint die Verseifung nicht zu bewirken, alkoholisches Kali zerstört den Körper völlig, wie auch Hantzsch angiebt.

Die Einwirkung starker Kalilauge verläuft also ganz ähnlich wie die von Hantzsch beschriebene Erhitzung mit concentrirter Salzsäure. Auch durch Salzsäure entsteht, allerdings in äusserst geringen Mengen, Dihydrocollidin. Die von Hantzsch beschriebenen Eigenschaften weichen allerdings von den oben genannten etwas ab; da er indessen wie ersagt, kein reines Product, sondern ein Gemenge mit polymerisirten Körpern vor sich gehabt hat, darf die Differenz von etwa 10° im Siedepunkt, sowie die von ihm angegebene mangelnde Krystallisationsfähigkeit des salzsauren Salzes nicht überraschen.

Auffallender ist der Unterschied des von Hantzsch mit Salzsäure erhaltenen Monocarbonsäureesters von dem durch Verseifung mit Kalilauge entstandenen. Während dieser ein krystallinischer Körper von kaum basischen Eigenschaften ist, erhielt Hantzsch ein basisches Oel.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Knoevenagel für die stete gütige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Physiologisches Institut der Universität Heidelberg.

---

175. A. Michaelis: Ueber einige *N*-Phosphine und *N*-Phosphoniumverbindungen.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. April.)

In Gemeinschaft mit K. Luxembourg habe ich früher gezeigt[1], dass durch Einwirkung von Piperidin auf Phosphortrichlorid eine wohl charakterisirte Verbindung, $(C_5H_{10}N)_3P$, entsteht, die als ein *N*-Phosphin bezeichnet wurde, weil sich dieselbe durchaus wie ein wahres Phosphin, bei welchem der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist, verhielt, sich z. B. ebenso leicht wie dieses mit Jodalkylen zu sehr beständigen Phosphoniumverbindungen vereinigte. Ich habe in Verbindung mit einigen meiner Schüler inzwischen diese Körperklasse näher untersucht und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate

[1]) Diese Berichte 28, 2205 (1895).

mit. Es haben sich besonders die Piperidinderivate der aromatischen Chlorphosphine als sehr beständig und reactionsfähig ergeben. Auch vermittels des dem Piperidin entsprechenden Tetrahydrochinolins lassen sich *N*-Phosphine erhalten, doch sind dieselben weniger reactionsfähig, bilden z. B. schwieriger Phosphoniumverbindungen und meistens nur mit Jodmethyl. *N*-Phosphine der aliphatischen Amine haben sich bis jetzt nicht erhalten lassen, da hier die Einwirkung über die sich leicht bildenden *N*-Chlorphosphine, z. B. $(C_2H_5)_2N.PCl_2$, hinaus schwer erfolgt.

Tetrahydrochinolin-*N*-phosphin [1]), $(C_9H_{10}N)_3P$,

untersucht von J. Grossheim.

Phosphortrichlorid wirkt auf Tetrahydrochinolin ziemlich energisch und unter Erwärmung ein, doch ist es kaum nöthig die Reaction durch Zusatz von Aether zu mässigen. Das sich bildende *N*-Phosphin ist in Aether fast unlöslich. Man verfährt daher zur Darstellung am besten in folgender Weise:

Zu 20 g Tetrahydrochinolin, die entweder unverdünnt oder mit wenig Aether versetzt sind, lässt man 4 g reines Phosphortrichlorid langsam hinzutropfen, bringt nach dem Erkalten die feste, gelblichweiss gefärbte Masse mit Wasser und Aether in einen Scheidetrichter und schüttelt so lange, bis sich alles Ungelöste als weisser Schaum auf der Trennungsstelle zwischen Wasser und Aether abgesetzt hat. Alsdann wird filtrirt und der Rückstand mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist. Das gebildete salzsaure Tetrahydrochinolin geht in Lösung, während das *N*-Phosphin zurückbleibt. Dasselbe wird auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Ber. C 75.87, H 7.03, N 9.83, P 7.26.
Gef. » 75.72, » 7.20, » 9.96, » 7.17.

Das *p*-Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphin, $(C_9H_{10}N)_3P$, bildet weisse rhombische Tafeln, schmilzt bei 202—204° und ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, nicht löslich in Aether und Wasser. Von heissem Alkohol wird es nicht unverändert gelöst. Gegen Wasser und an der Luft ist es beständig. Von Säuren, in denen es sich schlecht löst, wird es unter Aufnahme von Wasser in phosphorige Säure und Tetrahydrochinolin gespalten:

$$(C_9H_{10}N)_3P + 3H_2O + 3HCl = 3C_9H_{10}NH, HCl + H_3PO_3.$$

Auch wenn man in die Lösung des Phosphins in trocknem Benzol Salzsäure leitet, scheidet sich salzsaures Tetrahydrochinolin aus.

Das *N*-Phosphin wird durch die Halogene unter Bildung von halogenwasserstoffsaurem Tetrahydrochinolin zersetzt, verbindet sich

[1]) Der Kürze wegen ist hier das Zahlwort für die Anzahl der Tetrahydrochinolinreste weggelassen.

schwer mit Sauerstoff, ziemlich leicht mit Schwefel. Mit Jodmethyl vereinigt es sich beim Erwärmen zu einer sehr beständigen Phosphoniumverbindung, mit Jodäthyl nicht mehr. Gegen Schwefelkohlenstoff ist es indifferent.

Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinoxyd, $(C_9H_{10}N)_3PO$. Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphin lässt sich, wie schon gesagt, direct nicht leicht oxydiren; wenigstens wurde dasselbe durch Kochen seiner Benzollösung mit gelbem Quecksilberoxyd nicht verändert. Dagegen erhält man das Oxyd leicht durch Einwirkung von einem Molekül Phosphoroxychlorid auf sechs Moleküle Tetrahydrochinolin. Man giesst die Flüssigkeiten direct zusammen, wobei nur geringe Erwärmung eintritt. Allmählich erstarrt das Gemisch zu einer etwas dunkel gefärbten Masse, die mit schwach angesäuertem Wasser behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten desselben krystallisirt das Oxyd, zunächst noch gelbroth gefärbt aus, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Ber. C 73.13, H 6.77, N 9.48, — P 7.00.
Gef. » 72.94. » 6.75, » 9.30, 9.29, » 7.17.

Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinoxyd bildet rhombische Prismen, die bei 90—91° schmelzen und ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. An der Luft und gegen Wasser, Alkohol und verdünnte Säuren ist es durchaus beständig.

Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinsulfid, $(C_9H_{10}N)_3PS$. Während das Piperidin-*N*-Phosphin sich schon beim Kochen seiner Benzollösung mit Schwefel verbindet, ist das Tetrahydrochinolinderivat unter diesen Umständen indifferent. Auch durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit dem *N*-Phosphin ist es nicht leicht, das reine Sulfid zu erhalten. Als beide Substanzen unter Anwendung von überschüssigem Schwefel im Oelbad auf 170° erhitzt wurden (Aussentemperatur 200°), trat Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein, und die dunkelrothe Masse roch nach dem Erkalten deutlich nach Chinolin. Durch Behandeln mit Lösungsmitteln war daraus ein krystallinisches Product nicht zu erhalten. Bessere Resultate ergaben sich beim Erhitzen berechneter Mengen der Componenten in gleicher Weise. Die dann gebildete rothe, auch etwas nach Chinolin riechende Masse lieferte beim Verdunsten des alkoholischen oder benzolischen Auszuges kleine, rothe, glitzernde Krystalle, die beim Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle farblos wurden. Dieselben ergaben sich als das reine Sulfid:

Ber. S 6.79. Gef. S 6.65.

Das Tetrahydrochinolin-*N*-Phosphinsulfid bildet weisse Krystalle, deren mikroskopische Untersuchung zeigte, dass sie dem regulären System angehören. Meistens bildeten dieselben Würfel, deren Ecken durch Octaëder abgestumpft waren. Die Verbindung schmilzt bei

192° und ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der berechneten.

Durch Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Phosphorsulfochlorid erhält man ebenfalls zunächst eine rothe Masse. Am besten wendet man berechnete Mengen an (1 Mol. Sulfochlorid auf 6 Mol. Tetrahydrochinolin, oder 4.24 g $PSCl_3$ auf 20 g $C_9H_{11}N$) und erhitzt im Oelbad längere Zeit, aber nicht über 100°. Die Masse wird dann zur Entfernung des salzsauren Tetrahydrochinolins mit heissem Wasser behandelt, der Rückstand mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt und die rothgefärbte Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats bilden sich weisse, glänzende Krystalle, welche die Zusammensetzung des Sulfides besitzen.

Ber. S 6.97. Gef. S 6.82.

Der Schmelzpunkt des Sulfides lag ebenso wie der des, wie oben angegeben, erhaltenen bei 192°, nur die Krystallform war eine andere. Die mikroskopische Untersuchung der Krystalle ergab nämlich, dass sie Dichroismus zeigten, also nicht dem regulären System angehören konnten. Die Krystalle bildeten vielmehr rhombische Tafeln, die an einigen Exemplaren ein dem Würfel ähnliches Aussehen hatten.

Tetrahydrochinolinmethylphosphoniumjodid, $(C_9H_{10}N)_3P, CH_3J$. Das Tetrahydrochinolin-*N*-phosphin vereinigt sich, wie schon angeführt, nicht mehr so leicht wie die entsprechende Piperidinverbindung mit den Jodalkylen. In Jodmethyl löst es sich ohne Selbsterwärmung auf; beim Verdunsten der im Wasserbade etwas erwärmten Lösung hinterblieb eine klebrige Masse, die mit Aether gewaschen und in viel heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich die Verbindung krystallinisch aus und wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Ber. S 22.32. Gef. S 22.63.

Das Phosphoniumjodid bildet kleine rhombische Nadeln, die in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer und in Aether unlöslich sind. Es schmilzt bei 188°. Kocht man die wässrige Lösung des Jodids mit überschüssigem Silberoxyd, so erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, welches das entsprechende Hydroxyd, $(C_9H_{10}N)_3P, CH_3.OH$, enthält. Uebersättigt man die Lösung mit Salzsäure und verdampft, so krystallisirt das Chlorid, $(C_9H_{10}N)_3P, CH_3Cl$, in weissen Nadeln.

Ber. Cl 7.43. Gef. Cl 7.60.

Dasselbe ist in Alkohol, sowie in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 148—150°. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so entsteht sofort ein voluminöser gelber Niederschlag des Platindoppelsalzes, $[(C_9H_{10}N)_3P.CH_3]_2PtCl_6$, das durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Salz-

säure in kleinen, glänzenden, rothgelben Krystallen erhalten wird, die bei 280° unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Ber. Pt 15.02. Gef. Pt 15.08.

In Jodäthyl löst sich das *N*-Phosphin ebenso leicht wie in Jodmethyl; es gelang jedoch nicht, eine reine, krystallisirte Phosphoniumverbindung zu erhalten.

Phenyldipiperidin-*N*-phosphin, $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2$, untersucht von G. Schlüter.

Da Vorversuche ergaben, dass Phosphenylchlorid auf Piperidin in unverdünnter Form zu heftig einwirkt, so wurden 10 g Piperidin (4 Mol.) in 50 ccm wasserfreiem Aether gelöst und nach und nach eine ätherische Lösung von 5.3 g (1 Mol.) Phosphenylchlorid hinzugefügt, wobei sich unter Erwärmung eine reichliche Menge von salzsaurem Piperidin ausschied. Zur Beendigung der Reaction wurde alsdann noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, das salzsaure Salz mit Aether gut ausgewaschen und das Filtrat verdunstet. Das Phosphin schied sich dann sofort krystallinisch aus und wurde durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt.

Ber. C 69.56, H 9.05, N 10.11, P 11.23.
Gef. » 69.63, » 9.41, » 10.18, » 11.27.

Das **Phenyldipiperidin-*N*-phosphin**, $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2$, oder das Phosphenyldiperidid bildet weisse Krystallblätter, die bei 78° schmelzen und einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch besitzen. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser, von dem es auch bei längerem Kochen nicht verändert wird. Die Verbindung ist also beständiger, als das Tripiperidin-*N*-phosphin. Von verdünnten Säuren, in denen das Phenyldipiperidin-*N*-phosphin leicht löslich ist, wird es jedoch zersetzt, ebenso scheidet sich aus der Lösung des Phosphins in Benzol beim Einleiten von trockner Salzsäure salzsaures Piperidin aus.

Leitet man in eine Lösung des Phenyldipiperidin-*N*-phosphins in wasserfreiem Petroläther trocknes Chlorgas, so scheidet sich ein anfangs flockiger, später pulverig werdender Niederschlag aus, der an der Luft zerfliesst und durch Behandeln mit Wasser in das unten beschriebene Phenyldipiperidin-*N*-phosphinoxyd übergeht. Es hatte sich also darnach das Phenyldipiperidin-*N*-phosphinchlorid,

$$C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2Cl_2,$$

gebildet, welches durch das Behandeln mit Wasser in das Oxyd, $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2O$, übergegangen war. Die leichte Zerfliesslichkeit des Chlorides machte es unmöglich, dasselbe im analysenreinen Zustande zu erhalten.

Phenyldipiperidin-*N*-phosphinoxyd, $C_6H_5.P(C_5H_{10}N)_2O$. Das Phosphinoxyd wird am besten durch Einwirkung von 1 Mol.

Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5.POCl_2$, auf 4 Mol. Piperidin in ätherischer Lösung erhalten. Beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt eine dickflüssige Masse, die zur Entfernung überschüssigen Piperidins mit Wasser gewaschen und dann mit Aether aufgenommen wird. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator das Oxyd im reinen Zustand.

Ber. N 9.59. Gef. N 9.74, 9.70.

Das Phenyldipiperidinphosphinoxyd bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 68° schmilzt und sehr hygroskopisch ist. Es ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Von concentrirter Salzsäure wird es unter Zersetzung gelöst.

Das Phenyldipiperidin-*N*-phosphinsulfid, $C_6H_5.P(C_5H_{10}N)_2S$, wird am besten durch längeres Erhitzen von überschüssigem Phosphin mit Schwefel im Oelbad auf 130° erhalten. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung des überschüssigen Phosphins mit verdünnter, warmer Salzsäure behandelt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und aus Aether umkrystallisirt.

Ber. S 10.38. Gef. S 10.07, 10.21.

Das Sulfid bildet weisse Nadeln, die bei 92° schmelzen, und ist sehr beständig.

Verhalten des *N*-Phosphins gegen Schwefelkohlenstoff. Bringt man ein gewöhnliches oder *C*-Phosphin, z. B. $(C_2H_5)_3P$, mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so entsteht bekanntlich ein ziemlich beständiger, rother Körper, der aus gleichen Molekülen Schwefelkohlenstoff und Phosphin besteht. Löst man nun das beschriebene Phenyldipiperidin-*N*-Phosphin in Schwefelkohlenstoff, so tritt im ersten Moment ebenfalls eine intensive Rothfärbung ein; diese verschwindet unter lebhafter Erwärmung jedoch rasch wieder, und es scheidet sich ein gelber pulveriger Körper in ziemlicher Menge aus. Derselbe wird beim Waschen mit Aether fast weiss und hat die Zusammensetzung $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2, 2CS_2$. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol und Aether geht diese Verbindung in gelbe Nadeln über, welche nur noch die Hälfte des Schwefelkohlenstoffs enthalten, also der Formel $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2, CS_2$ entsprechen.

Augenscheinlich bildet sich bei der Einwirkung des *N*-Phosphins auf den Schwefelkohlenstoff zuerst eine Verbindung, welche der der *C*-Phosphine mit Schwefelkohlenstoff entspricht. Nach kurzer Zeit jedoch macht sich die Affinität der Piperidinreste zu dem Schwefelkohlenstoff geltend, und es entsteht unter gleichzeitiger Aufnahme von einem zweiten Molekül CS_2 und Umlagerung der gelbweisse Körper.

Die Constitution der Verbindungen der *C*-Phosphine mit dem Schwefelkohlenstoff ist nicht sicher bekannt. V. Meyer und Jacobson[1]) geben ihnen die Formel:

$$SC\overset{S}{\frown}P(C_2H_5)_3.$$

Die *N*-Phosphine sind sicher anders constituirt; es scheinen uns für diese die Formeln:

$$C_6H_5 . P<\begin{matrix}S . CS . NC_5H_{10}\\S . CS . NC_5H_{10}\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 . P<\begin{matrix}S . CS . NC_5N_{10}\\NC_5H_{10}\end{matrix}$$

wahrscheinlich.

Der erste Körper, wie oben angegeben erhalten, bildet ein gelbweisses Pulver, das leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser ist und bei 144° schmilzt. Die anfangs geruchlose Verbindung ballt sich nach einiger Zeit zusammen und zeigt dann den Geruch nach Schwefelkohlenstoff.

Ber. C 50.46, H 5.84, N 6.54, S 29.72.
Gef. » 51.75, » 6.40, » 6.82, » 28.98.

Durch Umkrystallisiren dieses Körpers aus Benzol unter Zusatz von Aether, wurden Nadeln erhalten, deren Schwefelgehalt nur 22.6 pCt. betrug; dieser Schwefelgehalt sank aber bei weiterem Umkrystallisiren noch mehr, bis er endlich bei etwa 18 pCt. constant blieb. Die so erhaltene Verbindung entsprach, wie schon angegeben, der Formel $C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, CS_2$.

Ber. S 18.18. Gef. S 18.11, 17.95.

Der Körper bildet gelbe Nadeln, die bei 137° schmelzen und leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Alkohol sind.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumjodid,
$C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, CH_3J$.

Uebergiesst man das *N*-Phosphin mit Jodmethyl, so löst es sich zuerst klar auf, dann bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein fester, etwas zäher Körper. Derselbe wurde mit Aether verrieben, wodurch er ganz fest und pulverig wurde, und in viel heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte dann das Phosphoniumjodid in reinem Zustande aus.

Ber. J 30.38, P 7.41.
Gef. » 30.18, » 7.85, 7.46.

Das Jodid bildet schöne, tafelförmige, sehr beständige Krystalle, die bei 167° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser schwer und in Aether unlöslich sind. Man erhält die Verbindung auch leicht,

[1]) Lehrbuch der organischen Chemie 1, 263.

indem man die ätherische Lösung des *N*-Phosphins mit Jodmethyl versetzt.

Kocht man die wässrige Lösung des Phosphoniumjodids mit Silberoxyd, so erhält man ein alkalisch reagirendes Filtrat, das beim Verdunsten das Hydroxyd als dicken Syrup hinterlässt. Ein Theil desselben wurde mit Salzsäure und ein anderer mit Bromwasserstoffsäure versetzt.

Phenyldipiperidinmethylphosphoniumchlorid,

$$C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, CH_3Cl.$$

Kurze weisse Nadeln, die bei 130° schmelzen, und in Wasser leicht löslich sind.

Ber. Cl 10.87. Gef. Cl 10.73.

Das Platindoppelsalz, $[C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2.CH_3]_2PtCl_6$, krystallisirt aus heissem Wasser in gelbrothen Täfelchen, die bei 178° schmelzen.

Ber. Pt 19.61. Gef. Pt 19.42.

Das Bromid, $C_6H_5.P(NC_5H_{10})_2, CH_3Br$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln.

Vermittelst des Hydroxydes gelang es auch festzustellen, dass in den beschriebenen Verbindungen in der That der Methylrest an den Phosphor und nicht etwa, was ja auch möglich gewesen wäre, an den Stickstoff gebunden ist:

$$C_6H_5 . P\begin{array}{l}<NC_5H_{10}\\ \;\;NC_5H_{10}\end{array}.$$
$$CH_3\;J$$

Es wurde nämlich durch Erhitzen des Hydroxydes unter Abspaltung von Piperidin eine Methylphenylphosphinsäure, $CH_3(C_6H_5)PO.OH$, erhalten, in der also das Methyl an den Phosphor gebunden ist:

$$C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, CH_3 . OH + H_2O$$
$$= C_6H_5 . P(CH_3)O . OH + 2\,NH . C_5H_{10}.$$

Diese Säure ist schon früher beschrieben worden[1]).

Phenyldipiperidinäthylphosphoniumjodid,

$$C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, C_2H_5J.$$

Jodäthyl verbindet sich mit dem Phenyldipiperidin-*N*-phosphin erst beim gelinden Erwärmen; man versetzt alsdann mit Aether und krystallisirt das erhaltene weisse Krystallpulver aus heissem Wasser um.

Ber. J 29.39. Gef. J 29.50.

Das Phosphoniumjodid bildet feine weisse Nadeln, die bei 174° schmelzen, und in Wasser viel leichter löslich sind, als die der Jodmethylverbindung.

---

[1]) Ann. d. Chem. 293, 220.

Phenyldipiperidinbenzylphosphoniumchlorid,
$C_6H_5 . P(NC_5H_{10})_2, C_7H_7Cl.$

Erhitzt man Phosphenyldipiperidid (2 g) mit überschüssigem Benzylchlorid (4 g) eine Zeit lang im Reagenzglas und versetzt nach dem Erkalten mit Aether, so scheidet sich zunächst eine zähe Masse aus, die aber durch Reiben mit einem Glasstab und wiederholtes Behandeln mit trocknem Aether pulverig wird. Da das so erhaltene Chlorid in Wasser zerfliesslich, leicht löslich und deshalb schwer krystallisirt zu erhalten ist, so wurde dasselbe in Form des Platindoppelsalzes analysirt. Dieses fällt als hellgelber Niederschlag und wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Ber. Pt 19.61. Gef. Pt 19.42.

Das Salz bildet gelbrothe Täfelchen, die bei 204° schmelzen.

Phenylditetrahydrochinolin-*N*-Phosphin, $C_6H_5 . P(NC_9H_{10})_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man 16 g Tetrahydrochinolin unverdünnt allmählich mit 5.2 g Phosphenylchlorid, wobei erhebliche Erwärmung eintritt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse gepulvert und dann mit einer grösseren Menge Aether am Rückflusskühler ausgekocht. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich das *N*-Phosphin in weissen Krystallen aus.

Ber. N 7.52. Gef. N 7.48, 7.76.

Das *N*-Phosphin krystallisirt würfelähnlich, schmilzt bei 150° und löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether und Alkohol. Gegen Wasser ist es beständig, wird jedoch von verdünnten Säuren zersetzt. In Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, ohne sich jedoch mit demselben zu verbinden. Ebenso konnte durch Erhitzen mit Schwefel ein analysenreines Sulfid nicht erhalten werden.

Das Phosphoniumjodid, $C_6H_5 . P(NC_9H_{10})_2, CH_3J$, wird durch Erhitzen einer Lösung des *N*-Phosphins mit Jodmethyl im Wasserbad erhalten und durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Ber. J 24.70. Gef. J 24.56.

Es bildet silberglänzende, sehr voluminöse Nadeln, die bei 136° schmelzen.

Das Oxyd, $C_6H_5 . P(NC_9H_{10})_2O$, durch Erhitzen von 4 Mol. Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Phosphenyloxychlorid erhalten, bildet kurze weisse Nadeln, die bei 216° schmelzen, und ist sehr beständig.

Ber. N 7.22. Gef. N 7.37.

In ganz ähnlicher Weise wie von dem Phosphenylchlorid lassen sich von den Homologen desselben die *N*-Phosphine des Piperidins

und Tetrahydrochinoline erhalten. Das *p*-Tolyldipiperidin-*N*-phosphin[1]), $C_7H_7.P(NC_5H_{10})_2$, krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen, die bei 80° schmelzen.

Ber. C 70.34, H 9.31, P 10.69, N 9.66.
Gef. » 70.12, » 9.49, » 10.73, » 9.89.

Es verbindet sich sehr leicht mit fast allen Alkyljodiden; die Methylverbindung, $C_7H_7.P(NC_5H_{10})_2, CH_3J$, schmilzt bei 186°, die Aethylverbindung bei 191°, die *n*-Propylverbindung bei 197°, die Isobutylverbindung bei 204°, die Benzylverbindung bei 125°. Alle diese Phosphoniumverbindungen krystallisiren sehr gut, meistens in Nadeln, und werden durch Wasser in keiner Weise verändert.

Vermittelst des *p*-Tolyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxydes erhält man leicht die (noch nicht beschriebene)

p-Tolylmethylphosphinsäure, $C_7H_7.P(CH_3)O.OH$.

Die wässrige Lösung des Hydroxydes wird zu diesem Zweck bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und der Rückstand in einem kleinen Destillirkölbchen zuerst (im Oelbad) auf 150°, zuletzt auf 180° erhitzt, bis die alkalische Reaction vollständig verschwunden ist. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat versetzt. Es scheidet sich dann das Silbersalz der Säure in silberglänzenden, schuppenförmigen Blättchen ab.

$C_7H_7.P(CH_3)O.OAg$. Ber. Ag 38.99. Gef. Ag 38.86.

Die aus dem Silbersalz durch die berechnete Menge Salzsäure abgeschiedene Tolylmethylphosphinsäure bildet weisse Nadeln, die bei 120° schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind.

Ber. C 56.47, H 6.47.
Gef. » 56.20, » 6.57.

Das Oxyd, $C_7H_7.P(NC_5H_{11})_2O$, bildet weisse, hygroskopische, bei 60° schmelzende Nadeln, das Sulfid ist sehr beständig und schmilzt bei 88°. In Schwefelkohlenstoff löst sich das *N*-Phosphin zuerst mit rother Farbe, die bald in Gelb übergeht. Beim Verdunsten und durch Zusatz von Aether scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten wurde. Es hatte die Zusammensetzung $C_7H_7.P(NC_5H_{10})_2, 2CS_2$.

Ber. S 28.96, P 7.01.
Gef. » 29.43, » 7.21.

Die Verbindung bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 139° schmelzen und in Benzol, Alkohol und Chloroform ziemlich

[1]) Untersucht von Hrn. Freundlich.

leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Ein Körper, der nur 1 Mol. Schwefelkohlenstoff enthält, konnte hier nicht erhalten werden.

Das *p*-Tolyldi**tetrahydrochinolin**-*N*-**phosphin**, $C_7H_7 . P(NC_9H_{11})_2$, krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 140° schmelzen und in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich sind.

Ber. N 7.25. Gef. N 7.36.

Eine Methylphosphoniumverbindung ist leicht zu erhalten, eine entsprechende Aethylverbindung nicht mehr. Das **Oxyd**, $C_7H_7 . P(NC_9H_{10})_2O$, ist sehr beständig; es krystallisirt in weissen, langen Nadeln und schmilzt bei 181°.

Auch durch Einwirkung von Piperidin auf Monochlorphenylchlorphosphin, Anisyl- und Phenetyl-Chlorphosphin lassen sich leicht *N*-Phosphine erhalten[1]). Das des erst genannten Chlorphosphins von der Zusammensetzung $C_6H_4 < {Cl \atop P(NC_5H_{10})_2}$, schmilzt bei 95°, das des Anisylchlorphosphins, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop P(NC_5H_{10})_2}$, ist leicht ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit und schmilzt bei 69°, während die Phenetylverbindung immer leicht krystallisirt und bei 84° schmilzt. Alle diese *N*-Phosphine bilden leicht Phosphoniumjodide. Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich ebenfalls leicht; die entstehenden Körper verlieren beim Umkrystallisiren einen Theil des Schwefelkohlenstoffs, indem, wie bei dem Phosphenyldipiperidid, eine constante Verbindung zurückbleibt, die aus gleichen Molekülen *N*-Phosphin und Schwefelkohlenstoff besteht.

Durch diese Untersuchungen ist eingehend nachgewiesen, dass Verbindungen von dem Charakter der Phosphine nicht allein entstehen, indem die drei Chloratome des Phosphortrichlorides durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden, sondern dass an Stelle der Chloratome ganz oder theilweise auch stickstoffhaltige Radicale treten können, und zwar so, dass der Phosphor an den Stickstoff gebunden ist.

Rostock, April 1898.

[1]) Dieselben sind näher beschrieben in der Dissertation: Beitrag zur Kenntniss einiger aromatischer *N*-Phosphine, von Curt Roeber, Rostock 1896.

176. A. Michaelis und R. Kaehne: Ueber das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester oder *O*-Phosphine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Resultate liessen es nicht uninteressant erscheinen, auch das Verhalten der Jodalkyle gegen die sogen. Phosphorigsäureester zu erforschen, d. h. zu denjenigen Derivaten des Phosphortrichlorides, in denen die Chloratome durch Oxyalkyle oder Phenolreste ersetzt sind, Verbindungen, für die ich schon früher die Bezeichnung *O*-Phosphine vorgeschlagen habe[1]).

Es hat sich ergeben, dass bei längerem Erhitzen des Phenol-*O*-phospins, $(C_6H_5O)_3P$, oder der entsprechenden *p*- oder *m*-Kresolverbindung mit Jodmethyl im Wasserbade, letzteres addirt wird, indem eine *O*-Phosphoniumverbindung, z. B. $(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_3}_{J}$, als fester krystallinischer Körper entsteht, der sehr leicht veränderlich ist, indem er in Berührung mit Wasser bezw. Feuchtigkeit allmählich, mit verdünnter Natronlauge sofort Jodwasserstoffsäure und Phenol abspaltet und den Phenolester der Methylphosphinsäure liefert:

$$(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_3}_{J} + H.OH = CH_3.PO(OC_6H_5)_2 + HJ + C_6H_5.OH.$$

Jodäthyl reagirte bei weitem träger, sodass auch bei höherer Temperatur (200°) eine reine *O*-Phosphoniumverbindung nicht erhalten werden konnte. Dagegen bildet das Phenol-*O*-phosphin mit Benzylchlorid ein dickflüssiges Phosphoniumchlorid, $(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_2.C_6H_5}_{Cl}$, das mit Alkali den festen, schön krystallisirenden Ester,

$$C_6H_5.CH_2.PO(OC_6H_5)_2,$$

liefert.

Auch das *O*-Phosphin des Pseudocumenols, $[(CH_3)_3C_6H_2O]_3P$, vereinigt sich leicht mit Jodmethyl zu einer Phosphoniumverbindung, welche mit Alkali den festen Pseudocumenolester der Methylphosphinsäure, $CH_3.PO[OC_6H_2(CH_3)_3]_2$, bildet (Jedamski), und ebenso hat Hr. Rocholl gezeigt, dass das *O*-Phosphin des *p*-Monochlorphenols eine feste, gut krystallisirende Phosphoniumverbindung liefert. Die Reaction ist also eine allgemeine.

Durch Erhitzen aliphatischer *O*-Phosphine, wie z. B. des Aethylphosphorigsäureesters, $(C_2H_5O)_3P$, mit Jodmethyl konnte eine Phosphoniumverbindung nicht erhalten werden, doch ergaben die erhalte-

[1]) Diese Berichte 27, 2557.

nen Reactionsproducte, dass sich wahrscheinlich zunächst eine solche bildet, dass sich diese aber sogleich weiter in Methylphosphinsäure, Jodäthyl und Aethylen spaltet, entsprechend der Gleichung:

$$(C_2H_5O)_3P<^{CH_3}_{J} = CH_3.PO(OH)_2 + C_2H_5J + 2C_2H_4.$$

Es gelang, die Methylphosphinsäure in dieser Weise rein und krystallisirt zu erhalten.

Experimenteller Theil.

Triphenolmethyl-*O*-phosphoniumjodid, $(C_6H_5O)_3P<^{CH_3}_{J}$.

13 g Phenolphosphorigsäureester, $(C_6H_5O)_3P$, (1 Mol.), das nach der Methode von Anschütz und Emery[1]) dargestellt war, wurden mit 8 g Jodmethyl (1 Mol.) unter Abkühlung mit der Vorsicht eingeschmolzen, dass sich in der Capillare kein Jod ausschied und das Rohr 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es hatte sich dann eine dunkelbraune, dicke Flüssigkeit gebildet, welche sich in trocknem Aether nur theilweise löste. Dieselbe wurde im Scheidetrichter wiederholt mit ganz trocknem (wasser- und alkohol-freiem) Aether ausgeschüttelt, bis dieser sich kaum noch färbte, wobei die immer consistenter werdende Flüssigkeit allmählich krystallinisch erstarrte. Da die erhaltene feste Verbindung ausserordentlich hygroskopisch war, wurde zur Analyse ein Theil in ein Wägeröhrchen gebracht, hierin nochmals mit Aether ausgeschüttelt, dann ersterer abgegossen und durch Erwärmen im Vacuum völlig entfernt. Eine Jodbestimmung ergab alsdann, dass 1 Mol. Jodmethyl addirt war.

$(C_6H_5O)_3P, CH_3J$. Ber. J 28.01. Gef. J 27.61.

Bei einer zweiten Darstellung wurde das Gemisch 48 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Diesmal erstarrte der dickflüssige Rohrinhalt in einer Kältemischung fast vollständig und beim Ausschütteln mit Aether wurde eine fast farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten. Die Jodbestimmung ergab wieder auf obige Formel stimmende Zahlen:

Ber. J 28.01, Gef. J 27.74, 27.86.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass sich in der That der Phosphorigsäurephenolester mit Jodmethyl zu einer *O*-Phosphoniumverbindung vereinigt. Der Schmelzpunkt derselben lag, so gut er bei der leicht veränderlichen Natur der Verbindung bestimmt werden konnte, bei 70—75°.

An der Luft zerfliesst die *O*-Phosphoniumverbindung zu einem braunen Oel, ebenso unter Wasser; durch Schütteln mit Natronlauge wird dieses Oel farblos, indem gleichzeitig in der alkalisch-wässrigen

---

[1]) Ann. d. Chem. 218, 96; 239, 309

Flüssigkeit Jodnatrium und Phenol gelöst sind. Das wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelte Oel wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verdunstet. Der Rückstand wurde dann im Vacuum destillirt, wobei zwischen 190° und 195° unter 11 mm Druck eine farblose Flüssigkeit überging. Dieselbe ergab bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{13}PO_3$ stimmende Zahlen:

Ber.	C 62.90,	H 5.24.	P 12.50.
Gef.	» 63.41, 62.64, 62.90,	» 5.95, 5.44, 5.38,	» 12.49.

Bezüglich der Phosphorbestimmung ist zu bemerken, dass der Phosphor in der Verbindung sehr fest gebunden ist. Beim Erhitzen derselben mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° wurde nur wenig Phosphorsäure gebildet; eine quantitative Bestimmung ergab nur 4.40 pCt. Phosphor. Erst durch Glühen der Verbindung mit Kalk im Sauerstoffstrom nach der Methode von Brügelmann gelang es, die Gesammtmenge des Phosphors zu bestimmen. Die Substanz reducirte ferner nicht mehr eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid (wie der Phosphorigsäureester) und wurde durch alkoholisches Kali in Phenol und Methylphosphinsäure gespalten, welch' letztere in Form ihres Silbersalzes isolirt wurde. Danach lag der Phenolester der Methylphosphinsäure vor:

$$C_{13}H_{13}PO_3 = CH_3.PO(OC_6H_5)_2,$$

der aus der Phosphoniumverbindung nach der Gleichung:

$$(C_6H_5O)_3P{<}^{CH_3}_{J} + H_2O = (C_6H_5O)_2P{<}^{CH_3}_{O} + C_6H_5.OH + HJ$$

gebildet war.

Der Phenolester der Methylphosphinsäure, der nach dieser Methode leicht erhalten werden kann, ist, wie schon angegeben, zunächst ein farbloses Oel, das auch beim Abkühlen nicht erstarrte; nach eingetretener Winterkälte bildeten sich jedoch beim Aufbewahren in dem Oel kleine Krystalle und beim Umschütteln erstarrte nun die ganze Masse. Dieselbe schmolz nach dem Abpressen auf der Thonplatte bei 36—37° und zeigte genau dieselbe Zusammensetzung wie oben. Der Ester ist also ein fester Körper, der, einmal geschmolzen, nur langsam wieder erstarrt. Ebenso wie durch alkoholisches Kali wird derselbe auch durch Eingiessen in rauchende Salpetersäure verseift, indem Methylphosphinsäure und Dinitrophenol entstehen.

Jodäthyl wirkt auf den Phosphorigsäurephenolester bei weitem schwerer ein. Beim Erhitzen des Gemisches auf 200° entstand wohl ein in Aether unlösliches Oel, das jedoch nicht krystallinisch erstarrte, und aus dem durch Natronlauge reiner Aethylphosphinsäurephenolester nicht zu erhalten war.

Unter Anwendung von Benzylchlorid erhielten wir dagegen leicht das

Triphenol-benzyl-*O*-phosphoniumchlorid,

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\ Cl\end{matrix}.$$

Erhitzt man gleiche Moleküle Phenolphosphorigsäureester (15 g) und Benzylchlorid ($6^1/_2$ g) im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so findet noch keine Einwirkung statt. Auch beim Erhitzen auf 150°, 160°, 170° erfolgte nur geringe Reaction; erst bei 175° nahm das Product eine syrupartige Consistenz an und war in Aether nur theilweise löslich. Durch Ausschütteln mit demselben entstand eine dicke gelbliche Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit nicht krystallinisch erstarrte und deswegen auch nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte. Das Verhalten derselben zeigte jedoch, dass ein Benzyl-*O*-phosphoniumchlorid vorlag. Mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, spaltete sich dieselbe genau wie die Methylphosphoniumverbindung in Chlorwasserstoffsäure, Phenol und Benzylphosphinsäurephenolester:

$$(C_6H_5O)_3P<\begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\ Cl\end{matrix} + H_2O = C_6H_5 . CH_2 . PO(OC_6H_5)_2 + HCl + C_6H_5 . OH.$$

Das Phenol liess sich leicht aus der alkalischen Lösung abscheiden und als solches nachweisen. Der Benzylphosphinsäureester wurde mit Aether ausgeschüttelt und schied sich beim Verdunsten desselben krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Petroläther erwies sich derselbe als rein.

$C_7H_7 . PO_3(C_6H_5)_2$. Ber. C 70.17, H 5.25, P 9.57.
Gef. » 70.34, » 5.36, » 9.63.

Der Ester bildet kleine weisse Krystalle, die bei 60° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich sind.

Tri-*p*-Kresol-*O*-phosphoniumjodid, $(p\text{-}CH_3 . C_6H_4O)_3P<\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix}$.

Das Tri-*p*-Kresol-*O*-phosphin, $(CH_3 . C_6H_4O)_3P$, (oder der *p*-Kresylphorigsäureester) wurde in ähnlicher Weise wie die Phenolverbindung durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphortrichlorid auf 3 Moleküle *p*-Kresol dargestellt. Bei der Destillation ging der Ester unter 10 mm Druck bei 250–255° über.

Ber. P 8.81. Gef. P 8.97.

Der Ester bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche alkoholische Sublimatlösung schon in der Kälte stark reducirt, in Aether, Benzol, Alkohol u. s. w. leicht löslich ist und durch Kochen mit Wasser in phosphorige Säure und *p*-Kresol zerfällt.

Durch Erhitzen dieses Esters (15 g) mit Jodmethyl (6 g) während 12 Stunden im Wasserbad bildete sich eine dunkle syrupdicke Flüssigkeit, die zwar in einer Kältemischung erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder schmolz und auch durch Schütteln mit Aether,

in welchem sie unlöslich war, nicht fest wurde. Es liess sich deshalb auch hier die Phosphoniumverbindung nicht analysenrein erhalten. Mit Alkali zersetzte sie sich entsprechend den schon beschriebenen *O*-Phosphoniumverbindungen in *p*-Kresol, Jodwasserstoffsäure und Methylphosphinsäure-*p*-kresylester, $CH_3 . PO(OC_6H_4 . CH_3)_2$:

Ber. P 11.23. Gef. P 11.18.

Der Ester bildet eine bei 220—225° unter 12 Druck siedende Flüssigkeit, die auch beim Aufbewahren (bis jetzt) nicht erstarrte.

Tri-*m*-kresolmethyl-*O*-phosphoniumjodid,

$$(m\text{-}C_6H_4(CH_3)O)_3P<^{CH_3}_{J}.$$

Das *m*-Kresol-*o*-phosphin, $(m\text{-}CH_3 . C_6H_4O)_3P$, entsprechend der *p*-Verbindung erhalten, bildet eine bei 235—238° unter 7 mm (bei 240—243° unter 10 mm) Druck siedende, farblose Flüssigkeit.

Ber. P 8.81. Gef. P 8.87.

Dieses *O*-Phosphin verbindet sich besonders leicht mit Jodmethyl. Erhitzt man gleiche Moleküle dieser Verbindungen im Wasserbad, so ist die Reaction schon nach fünf Stunden beendet. Die gebildete, dunkelbraune, ölige Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen sofort der ganzen Menge nach krystallinisch. Da diese feste Substanz jedoch sehr hygroskopisch war, so wurde zur Analyse ein Theil derselben in ein Wägegläschen gebracht, in diesem mit trocknem Aether mehrmals ausgeschüttelt und das dann erhaltene, fast farblose, krystallinische Pulver von noch anhaftendem Aether durch Verdunsten im Vacuum, zuletzt unter Erwärmen, befreit.

Ber. J 25.63. Gef. J 25.37.

Der übrige Theil der mit Aether gereinigten Phosphoniumverbindung wurde in bekannter Weise mit Natronlauge zersetzt. Der so erhaltene Methylphosphinsäure-Kresylester bildete eine farblose, bei 200—205° unter 7 mm Druck siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nur dickölig wurde, ohne krystallinisch zu erstarren.

Ber. P 11.23. Gef. P 11.21.

Jodäthyl wirkt bei 115—120° auf das *m*-Kresol-*O*-phosphin ein, ohne dass es jedoch gelang, eine reine Phosphoniumverbindung oder einen reinen Aethylphosphinsäureester zu erhalten.

Das Pseudocumenol-*O*-phosphin, $(C_6H_2(CH_3)_3O)_3P$, das am Besten durch Erhitzen des primären *O*-Chlorphosphins mit Pseudocumenol erhalten wird, bildet eine dicke, bei 270—274° unter 16 mm Druck siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 17° 1.097 beträgt.

Ber. P 7.11. Gef. P 7.42.

Dasselbe verbindet sich mit dem Jodmethyl beim Erhitzen im Wasserbade leicht zu einer dickflüssigen, nicht erstarrenden Phosphoniumverbindung. Diese liefert mit Natronlauge den Methylphos-

phinsäure-Pseudocumenolester, $CH_3.PO[OC_6H_3(CH_3)_3]_2$, als feste Substanz, die aus Aether schön krystallisirt.

Ber. C 68.67, H 7.53.
Gef. » 69.26, 69.11, » 7.54, 7.81.

Der Ester schmilzt bei 79—90°.

Das *p*-Chlorphenol-*O*-phosphin, $(Cl.C_6H_4O)_3P$, das nach den Untersuchungen des Hrn. Rocholl durch Erhitzen von 1 Molekül Phosphortrichlorid mit 3 Molekülen p-$Cl.C_6H_4.OH$ auf 150° im Oelbad erhalten wird, bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 49° schmilzt und bei 290—297° unter 15 mm Druck siedet.

Ber. Cl 25.66, P 7.50.
Gef. » 25.35, » 7.79.

Mit Jodmethyl verbindet sich dasselbe leicht zu einer festen Phosphoniumverbindung, die durch Reinigen mit Aether in gelbweissen Kryställchen erhalten wird.

Ber J 22.86. Gef. J 23.44.

Dieses *O*-Phosphoniumjodid schmilzt bei 71° und hält sich im verschlossenen Gefäss beim Aufbewahren unverändert.

Der daraus erhaltene Methylphosphinsäure-*p*-chlorphenolester, $CH_3.PO(OC_6H_4Cl)_2$, ist flüssig und siedet unter 20 mm Druck bei etwa 245°.

Ber. Cl 22.39. Gef. Cl 22.78.

Jodmethyl und Triäthylphosphorigsäureester.

Jodäthyl wirkt nach Jaehne[1]) auf Aethylphosphorigsäureester garnicht ein. Bei 230° wurde vielmehr nur der Ester für sich zersetzt und zwar nach der früher von Zimmermann[2]) aufgestellten Gleichung:

$$4\,P(OC_2H_5)_3 = 3\,H_3PO_3 + PH_3 + 12\,C_2H_4.$$

Die angewandte Menge Jodäthyl wurde durch Destillation zurück erhalten.

Wir hofften unter Anwendung des bei weitem reactionsfähigeren Jodmethyls zu wesentlich anderen Resultaten zu gelangen.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Jodmethyl und des genannten Esters im Wasserbade erfolgte keine Einwirkung, ebenso nicht als wir das Gemisch successive auf 110°, 125°, 150°, 175°, 200° erhitzten. Bei 12-stündigem Erhitzen auf 220° zeigte der Rohrinhalt jedoch deutliche Veränderung, indem sich eine untere helle und dünnflüssige und eine obere milchige und syrupartige Schicht gebildet hatte. Beim Oeffnen des Rohres zeigte dasselbe sehr starken Druck durch ausströmendes brennbares Gas. Die untere dünnflüssige Schicht ergab sich bei der Destillation als reines, bei 72° siedendes Jodäthyl; die obere milchige Schicht erstarrte entweder beim Oeffnen des Rohres

[1]) Ann. d. Chem. 256, 274. [2]) Daselbst 175, 18.

sogleich, oder doch beim Abkühlen zu einer weissen krystallinischen Masse. Die Untersuchung derselben ergab, dass dieselbe phosphorige Säure, Phosphorsäure und eine organische Verbindung, wahrscheinlich Methylphosphinsäure, enthielt. Um diese, wenn vorhanden, von den anorganischen Säuren zu trennen, wandten wir eine von A. W. Hofmann[1]) angegebene Methode an.

Die ganze Menge der festen Substanz wurde danach in Salpetersäure gelöst und unter Zusatz von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wodurch alle phosphorige Säure sicher in Phosphorsäure übergeführt wurde. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von in Wasser aufgeschlemmtem Bleioxyd behandelt. Das Gemisch der gebildeten Bleisalze wurde nun mit einer genügenden Menge von Essigsäure versetzt, welche das überschüssige Bleioxyd und etwa vorhandenes methylphosphinsaures Blei löste, während das phosphorsaure Blei zurückblieb. Es wurde dann das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade die Essigsäure entfernt. Es hinterblieb eine reichliche Menge einer weisslichen, krystallinischen, wallrathähnlichen Masse, die eine phosphorhaltige organische Säure darstellte und ganz der Beschreibung der Methylphosphinsäure durch Hofmann entsprach. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag nach völligem Austrocknen im Vacuum-Exsiccator bei 100—101°, während der der Methylphosphinsäure nach Hofmann bei 105° liegt. Auch war die Verbindung wie die genannte Säure unzersetzt flüchtig.

Zur Analyse wurde die Säure in das Silbersalz übergeführt, indem die wässrige Lösung derselben genau mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt wurde. Das Salz schied sich dann als weisser Niederschlag aus, dessen Silberbestimmung nach dem Trocknen zu der Formel $CH_3 . PO_3Ag_2$ führte.

Ber. Ag 69.62. Gef. Ag 68.67, 69.17, 69.41.

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in der That Methylphosphinsäure vorlag.

Es war also ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (wahrscheinlich Aethylen), Jodäthyl und Methylphosphinsäure gebildet, neben kleinen Mengen von phosphoriger Säure und Phosphorsäure, die augenscheinlich secundär erzeugt waren.

Danach ist es am wahrscheinlichsten, dass zuerst eine *O*-Phosphoniumverbindung entstanden war und sich diese unter Bildung der angegebenen Substanzen zersetzt hatte:

$$(C_2H_5O)_3P<^{CH_3}_{J} = CH_3.PO(OH)_2 + C_2H_5J + 2\,C_2H_4.$$

[1]) Diese Berichte 5, 105.

Man kann diese Reaction zur Darstellung der sonst schwer zu erhaltenden Methylphosphinsäure benutzen.

Die *O*-Phosphine verbinden sich nicht allein mit Jodmethyl, sondern noch leichter mit Chlor, mit Sauerstoff und Schwefel, wie dies z. B. Anschütz und Emery[1]) bei der Phenolverbindung gezeigt haben. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen *O*-Phosphine, z. B. das des Pseudocumenols. Besonders leicht addirt das schon oben erwähnte *O*-Phosphin des *p*-Chlorphenols. Dieses verbindet sich auch bei 24-stündigem Erhitzen mit Selen zu einem aus Alkohol leicht krystallisirenden Selenid, $(C_6H_4ClO)_3PSe$.

Ber. Se 17.35. Gef. Se 17.05.

Dasselbe bildet sehr beständige, glänzende, rein weisse Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Die *O*-Phosphine verhalten sich also, ebenso wie die *N*-Phosphine, ganz analog den früher allein bekannten *C*-Phosphinen.

Rostock, April 1898.

---

177. J. H. Ransom: Ueber die Reduction von Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat und über *o*-Oxyphenylurethan.

[Vorläuf. Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wird Aethyl-*o*-Nitrophenylcarbonat nach den Angaben Bender's[2]) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure reducirt, so scheiden sich aus der verdünnten sauren Lösung weisse Krystalle (Schmp. 95° nach Bender) aus, deren Zusammensetzung der Formel

$$H_2N.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$$

entsprechend gefunden wurde. Bender legte dann auch der Verbindung diese Constitution bei, und sie hat sich als solche in der Literatur eingebürgert, trotz des auffallenden Mangels an Basicität. Dieser Mangel bei einer so einfachen Aminoverbindung führte Hrn.

---

[1]) Ann. d. Chem. 239, 312.

[2]) Diese Berichte 19, 2268.

Professor Stieglitz[1]) unlängst zu der Vermuthung, dass die Verbindung wohl die angegebene Zusammensetzung, aber, infolge molekularer Umlagerung, eine andere Constitution besitzen möchte, nämlich

$$\text{I. } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right. \text{ oder II. } HO.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5.$$

Bei dem bekanntlich leichten Ringschluss bei den Acylderivaten der *o*-Aminophenole u. dgl. könnte I. wohl leicht aus *o*-Aminophenolcarbonat entstehen. Eine Untersuchung dieser Frage schien um so verlockender, als sich hier vielleicht bei der Stabilität mancher Ringkörper eine Art von Verbindung endlich fassen liesse, welche bei vielen Umsetzungen als Zwischenproduct vermuthet worden ist. Das ist z. B. der Fall bei der Bildung von Säureamiden aus Säureestern und Aminen und bei der Umkehrung dieser Reaction:

$$R.COOR + H_2N.R \rightleftharpoons R.C\left\langle\begin{matrix}NH.R\\OH\\OR\end{matrix}\right. \rightleftharpoons R.CO.NH.R + HO.R.$$

In der That verliert auch Bender's Verbindung ein Molekül Alkohol leicht unter Bildung von Carbonylaminophenol. II dagegen würde durch eine Wanderung der Acylgruppe von dem negativen Sauerstoffatom zu der basischen Aminogruppe zu Stande kommen, eine Wanderung, welche von Böttcher[2]) bei der Reduction von Benzoyl *o*-Nitrophenol beobachtet worden ist. Dabei wurde Benzenylaminophenol als Zwischenproduct erhalten, welches erst bei der Verseifung durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure *o*-Oxybenzoylaminophenol lieferte:

$$NO_2.C_6H_4.O.COC_6H_5 \longrightarrow N.C_6H_4.OC.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.OH.$$

[1]) Anmerkung. Meine Aufmerksamkeit wurde auf diesen Fall gelenkt gelegentlich einer Untersuchung mit Hrn. H. N. Mc. Coy[*]) über gewisse Derivate von Carbonylaminophenol. Die gegenwärtige Arbeit wurde hauptsächlich angeregt durch die Hoffnung, eine Verbindung mit obiger Constitution I in die Hände zu bekommen und untersuchen zu können. Dieselbe hätte ausser dem im Text hervorgehobenen Interesse eine für meine Untersuchungen besonders wichtige Beziehung zu dem chlorwasserstoffsauren Salz von Aethoxymethenyl-*o*-aminophenol, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.OC_2H_5$, für welches die Constitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}\right.$ in Frage steht[**]). J. Stieglitz.

[*]) Diese Berichte 30, 1691, Anmerkung, und eine demnächst erscheinende Abhandlung in Amer. Chem. Journ.

[**]) Lengfeld und Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 16, 76 und 17, 98; Mc. Coy, loc. cit. Vergl. die bald erscheinenden Abhandlungen von Stieglitz, Mc. Coy und Dains.

[2]) Diese Berichte 16, 630.

In einem etwas ähnlichen Fall hat Widman[1]) gefunden, dass o-Aminobenzylacetanilid, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5).COCH_3$, sich in saurer Lösung sehr langsam umlagert in o-Acetaminobenzylanilin, $CH_3CO.NH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$. Gewisse Thatsachen waren also bekannt, welche mit einer solchen Umlagerung bei der Reduction von o-Nitrophenyläthylcarbonat in Widerspruch standen. Bender hat z. B. aus seinem angeblichen Aminophenyläthylcarbonat ein Acetylderivat erhalten, welches entsprechend der Constitution eines Acetaminophenyläthylcarbonats, $CH_3CO.NH.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, beim Erhitzen Alkohol und Acetylcarbonylaminophenol, $CH_3CO.N.C_6H_4.OCO$, lieferte. Diese Reaction steht offenbar in besserem Einklang mit Bender's Auffassung, als mit der isomeren Constitution des Acetats (nach II.), $C_2H_5O_2C.NH.C_6H_4.O.COCH_3$, analog Böttcher's Resultaten.

Schliesslich hatte Groevnik[2]) aus o-Aminophenol und Chlorkohlensäureäthylester Oxyphenylurethan (II) bereits dargestellt, welches seiner Constitution, $HO.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, entsprechend unlöslich in Säuren, aber leicht löslich in Alkalien gefunden wurde. Groevnik's Oxyphenylurethan schmilzt etwa bei 85°, und Bender giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 95° an.

Die experimentelle Untersuchung der hier aufgeworfenen Fragen habe ich auf Anregung und unter der Leitung von Hrn. Prof. Stieglitz unternommen. Es zeigte sich alsbald, dass Bender's vermeintliches o-Aminophenyläthylcarbonat wirklich identisch ist mit Groevnik's o-Oxyphenylurethan. Wie dieses, ist die nach Bender's Angaben dargestellte Verbindung nicht nur keine Base, sondern sie löst sich auch leicht in Alkalien — sie hat daher jedenfalls nicht die ihr beigelegte Constitution, sondern muss durch Umlagerung in eine Verbindung von der Formel I oder II übergegangen sein. Nach sorgfältiger Reinigung von öfters dargestellten Präparaten habe ich den Schmelzpunkt beider Verbindungen immer bei 85° gefunden[3]), und der Schmelzpunkt änderte sich nicht durch Vermischen der beiden Körper. Aussehen, Löslichkeit u. s. w. bestätigen die Identität, und schliesslich geben beide in alkalischer Lösung identische Benzoate.

Bei der Reduction von o-Nitrophenyläthylcarbonat entsteht unzweifelhaft zuerst o-Aminophenyläthylcarbonat; denn die saure Lösung bleibt öfters längere Zeit klar, und die Abscheidung der bei 85° schmelzenden Verbindung ist zuweilen erst nach ein bis zwei Tagen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 354. [2]) Bull. soc. chim. 25, 177.

[3]) Der von Bender so viel höher angegebene Schmelzpunkt rührt sehr wahrscheinlich von einem fehlerhaften Thermometer her. (Vergl. diese Berichte 19, 2951.)

beendigt: es müsste daher in der sauren Lösung eine Umlagerung nach

$$NH_2 . C_6H_4 . O . CO_2C_2H_5 \longrightarrow (CO_2C_2H_5)NH . C_6H_4 . OH$$

stattfinden[1]), wenn Groevnik's Oxyphenylurethan wirklich die seiner Zeit selbstverständliche und jetzt vielleicht wahrscheinliche Constitution hätte. Es ist aber klar, dass bei der Darstellung von zwei Gebilden

$$C_6H_4<\begin{matrix}O.CO_2C_2H_5\\NH_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4<\begin{matrix}OH\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

auch ein und derselbe Körper hervorgehen würde, wenn bei beiden die so oft beobachtete Neigung zur Ringbildung sich geltend machen würde — aus beiden erhielte man dann das Ringderivat I als die stabile bekannte Form. In der That steht das Verhalten der Verbindung nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen in besserem Einklang mit dieser Ringformel (I), als mit der anderen Auffassung (II). Die Versuche, zwischen I und II durch Alkylirung zu entscheiden, sind bei der Langsamkeit der Reaction an der geringen Beständigkeit der Verbindung gescheitert. Aber durch Acylirung, welche schnell und glatt verläuft, ist folgendes bemerkenswerthe Resultat erhalten worden: aus alkalischer Lösung wird ein Benzoylderivat (Schmp. 75,5°) mittels Benzoylchlorid ausgefällt, welches nicht die Constitution $(C_6H_5CO)O.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$ (II') hat, sondern die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden enthält, folglich

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\\COC_6H_5\end{matrix} \quad (I') \quad \text{oder} \quad C_6H_4<\begin{matrix}OH\\N<\begin{matrix}COC_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\end{matrix} \quad (II'')$$

sein muss. Beim Erhitzen zerfällt es recht glatt in Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol[2]), welches ich auch aus Carbonylaminophenol mit Benzoylchlorid dargestellt habe:

$$C_6H_4<\begin{matrix}O\\NH\end{matrix}>CO + Cl.COC_6H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}O\\N.COC_6H_5\end{matrix}>CO + HCl.$$

II' könnte Benzoylcarbonylaminophenol nur durch sehr unwahrscheinliche Reactionen liefern, während dessen Bildung nach I' und II''

---

[1]) Die »Umlagerung« würde dann selbstverständlich unter vorhergehendem Ringschluss stattfinden, entweder zu $NH.C_6H_4.OC(OH)OC_2H_5$ (I), oder nach Böttcher's Resultaten (loc. cit.) zu $O.C_6H_4.N:C.O_2CH_5$. In dem vorliegenden Fall findet die Umlagerung viel leichter und glatter statt, als bei Böttcher's *o*-Nitrophenylbenzoat, und die Bildung von Aethoxymethenylaminophenol als Zwischenproduct ist bis jetzt nicht von mir beobachtet worden: I wäre dann in diesem Fall das wahrscheinlichere Zwischenproduct.

[2]) Aehnlich verhält sich Bender's sogenanntes »Acetaminophenyläthylcarbonat«. Es muss eine entsprechende Constitution (I') haben.

gleich selbstverständlich erscheint. Ferner erhält man dasselbe Benzoyloxyphenylurethan (Schmp. 75—76°), wenn man Benzoyl-*o*-aminophenol, $HO.C_6H_4.NH.COC_6H_5$ (aus *o*-Aminophenol und Benzoylchlorid, löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren), in alkalischer Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester schüttelt. Die beiden Reactionen

$$HO.C_6H_4.NH.\overset{*}{C}O_2C_2H_5 + Cl.\overset{**}{C}OC_6H_5$$

$$\text{und } HO.C_6H_4.NH.\overset{**}{C}OC_6H_5 + Cl.\overset{*}{C}O_2C_2H_5$$

liefern identische Producte: beide Acylkohlenstoffatome C° und C°° müssen folglich an Stickstoff gebunden sein. Das benzoylirte Oxyphenylurethan muss daher I' oder II'' sein. Es ist aber unlöslich in Alkalien und zeigt durchaus keine Eigenschaften eines Phenols: demnach wäre II'' zu verwerfen und I' die richtige Constitution des Benzoyloxyphenylurethans. Zudem wäre die Acylirung

$$HO.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5 + Cl.COC_6H_5$$
$$\longrightarrow HO.C_6H_4.N(COC_6H_5).CO_2C_2H_5 + HCl \quad (II'')$$

unter den eingehaltenen Bedingungen etwas sehr Ungewöhnliches; Phenylurethan, $C_6H_5.NH.CO_2C_2H_5$, und *o*-Methoxyphenylurethan, $CH_3O.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5$, konnte ich unter gleichen Bedingungen mit Benzoylchlorid nicht in Reaction bringen. Verbindungen, wie Aethenyl-*o*-phenylendiamin[1]), $NH.C_6H_4.N=C.CH_3$, und Aethoxymethenyl-*o*-phenylendiamin[2]), $NH.C_6H_4.N=C.OC_2H_5$, sind dagegen löslich in Alkalien und verdanken diese Löslichkeit der Imidgruppe (NH). Die Löslichkeit von *o*-Oxyphenylurethan als Ringderivat, $NH.C_6H_4.O.C(OH).OC_2H_5$, in Alkalien wäre demnach der Imidgruppe zuzuschreiben[3]) und der Antritt einer Benzoylgruppe an das Stickstoffatom wäre damit ganz normal.

Das Verhalten von Oxyphenylurethan gegen Benzoylchlorid steht daher in besserem Einklang mit der Formel $NH.C_6H_4.OC(OH).OC_2H_5$ (I), als mit der Formel $HO.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$ (II). Dieser Schluss soll selbstverständlich noch auf verschiedene Art geprüft werden, und vorerst möchte ich keinen neuen Namen für diese interessante Verbindung vorschlagen, sondern mir das Arbeitsgebiet noch einige Zeit sichern. In Bestätigung des gezogenen Schlusses habe ich schon gefunden, dass *m*-Nitrobenzoylchlorid mit *o*-Oxyphenylurethan dieselbe Verbindung wieder bildet wie Chlorkohlensäureäthylester mit

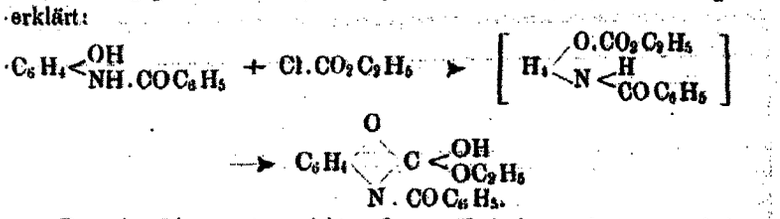
---

[1]) Bamberger, Ann. d. Chem. 273, 274.

[2]) Sandmeyer, diese Berichte 19, 2654.

[3]) Das soll durch die Untersuchung der entsprechenden Derivate von *o*-Methylaminophenol, $CH_3.NH.C_6H_4.OH$, weiter geprüft werden.

m-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol. Dieses Verhalten des Chlorkohlensäureäthylesters gegen die Benzoylaminophenole wird am besten wie folgt erklärt:



Das eingeklammerte, nicht gefasste Zwischenproduct muss bei dem Eintritt der reactionsfähigen Carbäthoxylgruppe ($-CO_2C_2H_5$) wohl in die stabilere Ringform übergehen und so dieselbe Verbindung liefern wie Benzoylchlorid mit Oxyphenylurethan. Dem entsprechend giebt *m*-Nitrobenzoylchlorid mit Benzoyl-*o*-aminophenol eine Verbindung, die etwa 15° niedriger schmilzt als der Körper, den ich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzoyl-*o*-aminophenol erhalten habe. Die Reactionen:

$$HO.C_6H_4.NH.COC_6H_5 + Cl.CO.C_6H_4.NO_2$$
$$= NO_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_4.NH.COC_6H_5 + HCl$$

und

$$HO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2 + Cl.COC_6H_5$$
$$= C_6H_5.CO_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.NO_2 + HCl$$

scheinen in normaler Weise zu verschiedenen Verbindungen zu führen — der leichte Ringschluss hängt also, wie erwartet, von der reactionsfähigen Carbäthoxylgruppe ab[1]).

Die Auffassung der angeführten Reactionen des *o*-Oxyphenylurethans als die einer Ringverbindung wird endlich unterstützt durch das ganz verschiedene normale Verhalten der entsprechenden Derivate des *p*-Aminophenols. Acetyl-*p*-oxyphenylurethan,

$$p\text{-}CH_3.CO_2.C_6H_4.NH.CO_2C_2H_5,$$

durch Acetyliren von *p*-Oxyphenylurethan erhalten, ist durchaus verschieden von Carbäthoxyl-*p*-oxyacetanilid,

$$p\text{-}(C_2H_5O_2C)O.C_6H_4.NH.COCH_3,$$

dargestellt aus *p*-Oxyacetanilid und Chlorkohlensäureäthylester[2]). Ich habe das noch unbekannte *p*-Aminophenyläthylcarbonat,

$$p\text{-}H_2N.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5,$$

[1]) Sonst müsste Benzoyl-*o*-aminophenol, $HO.C_6H_4.NH.COC_6H_5$, als Ringderivat, $O.C_6H_4.NH.C(OH).C_6H_5$, aufgefasst werden, und es müsste dann eine andere Verbindung mit chlorkohlensaurem Aethyl liefern als Oxyphenylurethan mit Benzoylchlorid. — Die mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Verbindungen sind noch nicht analysirt worden und werden in einer späteren Mittheilung beschrieben werden.

[2]) Merck, Chem. Centralbl., 1894.

dargestellt und gefunden, dass es ganz beständig ist und keine Neigung besitzt, sich in das isomere *p*-Oxyphenylurethan zu verwandeln.

Experimentelles.

Die Reduction von *o*-Nitrophenyläthylcarbonat wurde zuerst in alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure nach Bender's Angaben bewirkt. Damit kein Zweifel bestehen möge über den Gang der Reduction und der Behandlung, wie ich sie ausgeführt habe, mögen die Schritte hier kurz beschrieben wurden. 27 g des Carbonats wurden in Alkohol gelöst, mit 65 ccm concentrirter Salzsäure und 40 g Zinn langsam versetzt, unter gutem Kühlen mit Eis. Nach etwa sechs Stunden wurde abfiltrirt und mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oel erstarrte in einer Kältemischung und zeigte dann den Schmp. 72—83°. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und durch Fällung einer Benzollösung mit Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 85° und blieb nun constant. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Oel wurde zehn Minuten auf 100° erhitzt, beim Abkühlen schieden sich langsam noch mehr Krystalle aus, welche den Schmp. 84—85° nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten. Erhitzt man nicht, so bilden sich Niederschläge der bei 85° schmelzenden Verbindung langsam noch im Verlauf von ein bis zwei Tagen.

Die Reduction lässt sich einfacher ausführen durch Schütteln des *o*-Nitrophenyläthylcarbonats mit starker wässriger Salzsäure und Zinn unter guter Kühlung. Das Resultat war das gleiche wie bei dem ersten Verfahren. Die bei 85° schmelzenden Krystalle wurden zur Analyse verwendet.

$C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.66, H 6.07, N 7.73.
Gef. » 59.87, » 6.11, » 7.76.

Die Zahlen stimmen auf Oxyphenylurethan.

Wird bei der Reduction nicht sorgfältig gekühlt, so erhält man Gemische, welche Schmelzpunkte zwischen 70° und 130° ergeben, und aus welchen man ausser Oxyphenylurethan in noch grösserer Menge Carbonylaminophenol (Schmp. 137°) erhält. In jedem Fall wurden die gesammten Krystallausscheidungen auch ohne Umkrystallisiren vollständig und leicht löslich in Alkali gefunden: die Umlagerung geht also in der ursprünglichen sauren Lösung von statten und findet nicht erst im Verlauf der Reinigung statt. Aus der alkalischen Lösung der reinen Verbindung fällen Säuren den Körper unverändert wieder aus (Schmp. 85°).

o-Oxyphenylurethan wurde leicht auch nach Groevnik's Vorschrift erhalten aus *o*-Aminophenol (2 Mol.) und chlorkohlensaurem Aethyl (1 Mol.) in ätherischer Lösung. Aus heissem Wasser wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 85° erhalten. Verschiedene

Mischungen dieser Krystalle mit dem aus *o*-Nitrophenyläthylcarbonat dargestellten Körper schmolzen ebenfalls bei 85°.

Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan,

$$(C_6H_5.CO)N.C_6H_4.O.C(OH)(OC_2H_5).$$

Die beiden bei 85° schmelzenden Körper (nach Bender und nach Groevnik dargestellt) wurden getrennt in alkalischer Lösung benzoylirt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten. Beide Benzoylverbindungen schmolzen bei 75½° und der Schmelzpunkt der gemischten Benzoate war 75—76°.

$C_{16}H_{15}NO_4$. Ber. N 4.91, C 67.36, H 5.26.
Gef. » 5.23, 5.08, » 67.01, » 5.33.

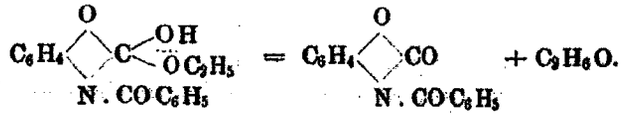
Durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Benzoyl-*o*-aminophenol wurde Benzoyl-*o*-oxyphenylurethan ebenfalls erhalten. Benzoylaminophenol stellte ich auf einfacherem Wege dar, als Hübner[1]) und Böttcher[2]), welche es schon beschrieben haben. Es wurde in guter Ausbeute erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid (1 Mol.) auf *o*-Aminophenol (2 Mol.) in ätherischer Lösung, hatte den Schmp. 165—167° und die sonstigen Eigenschaften der gesuchten Verbindung. Durch Schütteln mit chlorkohlensaurem Aethyl in alkalischer Lösung wurde ein Niederschlag erhalten, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Ligroïn denselben Schmp. (75—76°) hatte wie das eben beschriebene Benzoyloxyphenylurethan. Eine Mischung beider Verbindungen zeigte denselben Schmelzpunkt, und die geschmolzenen Verbindungen gaben nach dem Erkalten und Erstarren wieder den gleichen Schmelzpunkt. Dieser ist also ein richtiger Schmelzpunkt, kein Zersetzungspunkt, und die beiden Verbindungen müssen identisch sein. Die obige Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mit dem aus Benzoylaminophenol und chlorkohlensaurem Aethyl dargestellten Körper ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen mit der aus Oxyphenylurethan und Benzoylchlorid erhaltenen Substanz. Um schliesslich jeden Zweifel an der Identität dieser beiden Verbindungen zu beseitigen, wurden sie der gemässigten Verseifung mit sehr verdünnter Kalilauge unterworfen. Beide gaben Benzoësäure und fast reines Oxyphenylurethan (Schmp. 80—83°), dessen Schmelzpunkt durch Mischen mit reinem Oxyphenylurethan (Schmp. 85°) nicht erniedrigt wurde.

Zersetzung von Benzoyloxyphenylurethan durch Erhitzen.

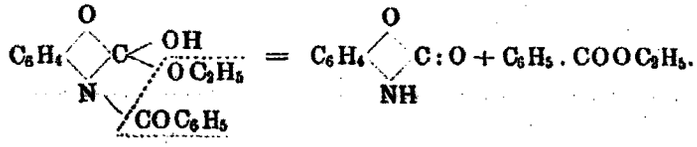
Beim Erhitzen von Benzoyloxyphenylurethan mittels eines Metallbades, welches auf 240—255° gehalten wurde, ging zuerst viel Alkohol über, welcher am Geruch und durch die Jodoform-Reaction erkannt

[1]) Ann. d. Chem. 210, 387. [2]) loc. cit.

wurde. Sobald das Thermometer im Kolben auf 100° gestiegen war, wurde der Kolben mit der Luftpumpe verbunden und die Destillation fortgesetzt, bis ein Anflug von Krystallen im Halse des Kolbens erschien: die so erhaltene zweite Fraction war eine geringe Menge Benzoësäureäthylester. Die letzte Fraction erstarrte im Recipienten. Durch verdünnte Natronlauge wurde eine kleine Menge alkalilöslicher Substanz (Carbonylaminophenol) dieser Fraction entzogen und der unlösliche Hauptheil dann aus Alkohol, in welchem er schwer löslich war, umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 173—174° und alle Eigenschaften von Benzoylcarbonylaminophenol, welches gleich beschrieben werden soll. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurde auf Zusatz von Wasser eine kleine Menge Krystalle vom Schmp. 97—101° gefällt. Sie erschienen als lange Nadeln, löslich in Aether und Benzol, weniger löslich in Ligroïn. Diese Verbindung wurde als Benzenylaminophenol, $O.C_6H_4.N:C.C_6H_5$, erkannt. Wie dieses ist sie löslich in concentrirter Salzsäure und wird durch Alkalien wieder gefällt. Durch Sublimiren und Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde sie schliesslich mit dem Schmp. 101—102° erhalten. Benzenylaminophenol wurde auf synthetischem Wege dargestellt und gab den Schmp. 101—103°; nach Zugabe einer geringen Menge der eben beschriebenen Substanz blieb der Schmelzpunkt bei 101—103°. Da die Verbindung auch in jeder anderen Hinsicht dem Benzenylaminophenol gleicht, wurde von einer Analyse abgesehen. — Beim Erhitzen von Benzoyloxyphenylurethan findet also hauptsächlich Zersetzung in Alkohol und Benzoylcarbonylaminophenol statt, nach:



In viel geringerem Grade findet der Zerfall wie folgt statt in Benzoësäureäthylester und Carbonylaminophenol:



o-Methoxyphenyläthylurethan, $o\text{-}(CH_3O)C_6H_4.NH.COOC_2H_5$.

Da die Methylirungsversuche zur Unterscheidung der in der Einleitung discutirten Formeln für Oxyphenylurethan Schwierigkeiten verursachten, so habe ich, um mit den Eigenschaften von *o*-Methoxyphenylurethan, dem einfachsten möglichen Product der Methylirung

(nach II) bekannt zu werden, dieses aus *o*-Anisidin und chlorkohlensaurem Aethyl dargestellt. Eine fast quantitative Ausbeute wird erhalten, wenn man Anisidin mit wässrigem Alkali schüttelt und chlorkohlensaures Aethyl langsam zugiebt. Das Urethan wurde als Oel erhalten, welches nach dem Waschen mit verdünnter Säure mit Aetzkali getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Unter 26 mm Druck ging fast alles bei 180—182° als farblose Flüssigkeit über.

$C_{10}H_{13}NO_3$. Ber. N 7.18.
Gef. » 7.36.

o-Methoxybromphenyläthylurethan,

$(\overset{4}{CH_3O})C_6H_3Br.\overset{1}{N}H.COOC_2H_5$,

wurde zur besseren Charakterisirung des Urethans aus diesem durch die Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus leicht siedendem Ligroïn wurden weisse Krystalle erhalten mit dem Schmelzpunkt 101.5—102.5°.

$C_{10}H_{12}BrNO_3$. Ber. C 43.78, H 4.38, N 5.10.
Gef. » 44.67, 45.08, » 4.52, 4.55, » 5.43.

Die Methylirungsversuche mit Oxyphenylurethan wurden ausgeführt durch Erwärmen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart eines Aequivalentgewichts Natriummethylat. Als einziges fassbares Product wurde Carbonylaminophenol erhalten; weder konnte Methoxyphenylurethan, noch nach der Einwirkung von Brom das Bromderivat aus dem Reactionsproduct gewonnen werden.

p-Nitrophenyläthylcarbonat, $\overset{4}{NO_2}.C_6H_4.\overset{1}{O}.COOC_2H_5$.

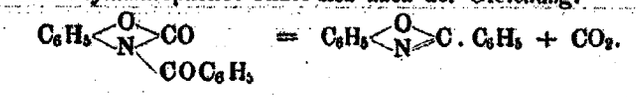
10 g *p*-Nitrophenol wurden in Kalilauge gelöst und mit etwas mehr, als der berechneten Menge chlorkohlensauren Aethyls geschüttelt. Eine quantitative Ausbeute an *p*-Nitrophenyläthylcarbonat wurde erhalten. Es ist löslich in Aether, Ligroïn und Alkohol, und bildet lange weisse Nadeln vom Schmp. 67—68°. Dieselbe Nitroverbindung wurde erhalten durch Eintragen von Phenyläthylcarbonat in eiskalt gehaltene rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5). Das Oel löste sich schnell in der Säure und beim Eingiessen in viel kaltes Wasser wurde eine feste Masse der Paranitroverbindung ausgeschieden; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 67—68°. Als nicht gekühlt wurde bei der Nitrirung, wurde ein flüssiges Nitroderivat erhalten, eine Mischung der *o*-Verbindungen und *p*-Verbindungen, aus welchen *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol durch Verseifen entstehen. Kühlt man aber sorgfältig, so wird eine Ausbeute

von 80—85 pCt. der theoretischen Ausbeute an *p*-Nitrophenyläthylcarbonat gewonnen [1]).

$C_9H_9NO_5$. Ber. N 6.63.
Gef. » 6.73.

Aber woher kommt das Benzenylaminophenol? Es wurde vermuthet, dass dieses als secundäres Zersetzungsproduct von Benzoylcarbonylaminophenol entsteht. Die Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Beim Destilliren von reinem Benzoylcarbonylaminophenol wurden auf dem oben beschriebenen Wege, ausser unzersetztem Benzoylcarbonylaminophenol, die gleichen Krystalle von Benzenylaminophenol (Schmp. 99—101°, unverändert durch Zugabe von Benzenylaminophenol) erhalten wie bei der Destillation von Benzoyloxyphenylurethan.

Benzenylaminophenol bildet sich nach der Gleichung:



Benzoylcarbonylaminophenol, $C_6H_5CO.N.C_6H_4.O.C:O$,

wurde auf synthetischem Wege dargestellt, durch Benzoylirung von Carbonylaminophenol nach dem Baumann-Schotten'schen Verfahren. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt constant bei 173—174°.

$C_{14}H_9NO_3$. Ber. N 5.85. Gef. N 5.88.

Chlorwasserstoffsaures *p*-Aminophenyläthylcarbonat,
$ClNH_3.C_6H_4O.CO_2C_2H_5$,

wird aus der Nitroverbindung erhalten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Nach der Reduction wurde das Zinn als Sulfid ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff eingeengt bei 50—55°. Das chlorwasserstoffsaure Salz schied sich nach dem Abdampfen des grössten Theils der Lösung aus; es bildet fast farblose Krystalle, welche bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

$C_9H_{12}NO_3Cl$. Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.46.

Aus dem Salz wurde das freie *p*-Aminophenyläthylcarbonat dargestellt durch Lösen in wenig Wasser, Versetzen mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether. Beim Verdampfen des Aethers blieb ein Oel, welches im luftleeren Raume destillirt wurde und dann er-

[1]) Es ist bemerkenswerth, aber in Uebereinstimmung mit anderen Erfahrungen, dass *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol in alkalischer Lösung mit Alkyljodiden und chlorkohlensaurem Aethyl Aether von der Form $NO_2.C_6H_4.OR$ so glatt liefern, obwohl die alkalischen Lösungen am wahrscheinlichsten die chinonartigen Salze $O = C_6H_4 = NO(ONa)$ enthalten. J. St.

starrte. Es zeigte den Schmelzpunkt 35—36°, löste sich klar in Salzsäure und gab mit Platinchlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, der zur Analyse verwendet wurde.

$C_{18}H_{24}N_2O_6PtCl_6$. Ber. Pt 25.20. Gef. Pt 25.16.

Das Platinsalz wird dunkel bei etwa 208° und schmilzt bei 237°.

Mit Kaliumcyanat (1 Molekül) gab das chlorwasserstoffsaure *p*-Aminophenyläthylcarbonat das entsprechende Harnstoffderivat, *p*-Ureïdophenyläthylcarbonat, welches bei 149—150° schmilzt.

Alle Versuche, *p*-Aminophenyläthylcarbonat in saurer Lösung in ein isomeres *p*-Oxyphenylurethan umzuwandeln, schlugen fehl, wie zu erwarten war. Kalte Salzsäure, welche die Umlagerung bei dem entsprechenden Orthoderivat bewirkt, blieb ohne Einwirkung; selbst nach achttägigem Stehen in saurer Lösung konnte das Chlorid wiedergewonnen und an seinen Eigenschaften und seinem Verhalten zu Kaliumcyanat erkannt werden. Beim Erwärmen mit Salzsäure trat Verseifung zu *p*-Aminophenol ein: es wurde durch die Färbung mit Eisenchlorid und durch Umwandlung in *p*-Oxyphenylharnstoff erkannt.

Die Untersuchung von *o*-Oxyphenylurethan und seinen Derivaten wird fortgesetzt und die Darstellung von dem damit isomeren echten *o*-Aminophenyläthylcarbonat wird versucht werden.

Chicago, den 5. April 1898.

A. W. Schade's Buchdruckerei in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.